TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

MARCEL DELÉPINE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS
PHARMACIEN DES HÔPITAUX DE PARIS

PARIS
IMPRIMERIE DE LA COUR D'APPEL
L. MARETHEUX, Directeur
1, RUE CASSETTE, 1

1925

APERÇU GÉNÉRAL

Les travaux analysés ci-aprés ont touché à la Chimie minérale, à la Chimie organique, et, en bien des cas, à la Chimie générale. Ils ont fait l'objet de nombreuses notes que l'Académie des Sciences a bien voulu insérer dans ses *Comptes rendus* hebdomadaires; la plupart de ces notes ont été reproduites, ordinairement avec plus de détail, dans le *Bulletin de la Société Chimique* ou les *Annales de Chimie et de Physique*.

Combinaisons des aldéhydes avec l'ammoniaque ou les amines. — Mes premiéres recherches ont été le développement logique, régulier et progressif de mes observations sur l'hexaméthylène-tétramine, cette base cristallisée qui résulte de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ammoniaque. Mon attention a été ainsi portée, d'une façon générale, sur les combinaisons des adéhydes avec l'ammoniaque ou les amines et, par une extension toute naturelle, sur les aldéhydes et les amines eux-mêmes. Des sujets importants sont venus s'y ajouter par la suite.

Dans un travail qui servit comme thése de pharmacie, j'ai envisagé l'emploi de l'aldéhyde formique pour réaliser une nouvelle méthode de séparation des méthylamines et, chemin faisant, étudié quelques composés sulfurés nouveaux et importants, issus du produit de l'action du sulfure de carbone sur une des combinaisons intermédiaires de cette séparation, la triméthyl-triméthyléne-triamine. Ces premiers composés sulfurés, découverts en 1896, ont été l'amorce de travaux ultérieurs. Cette thése a été, naturellement, l'occasion d'établir des caractères distinctifs nouveaux des méthylamines séparées à l'état pur.

Ayant eu en 1895 l'honneur d'être désigné comme préparateur du cours de chimie organique professé par Marcelin Berthelot au Collége de France, et me trouvant, par cette heureuse circonstance, placé au foyer même de la Science thermochimique, j'ai entrepris un travail sur les amines et les amides dérivés des aldéhydes en utilisant les méthodes thermochimiques. Ce fut le sujet de ma thèse de doctorat ès-sciences. A propos de ces substances, le probléme suivant se posait : l'hexaméthylène-tétramine, l'aldéhydate d'ammoniaque, les hydramides aromatiques, les dihydroglyoxalidines issues de l'isomérisation des

hydramides, les bases pyridiques et les bases quinoléiques peuvent toutes être engendrées avec élimination d'eau dans des réactions où entrent en jeu avec un aldéhyde, de l'ammoniaque ou une amine; certains de ces composés sont aisément dédoublables par l'eau comme le sont les amides; les autres, comme les amines, ne le sont pas et l'on ne sait en régénérer les composants primordiaux, aldéhyde et base azotée. Cette possibilité ou impossibilité du dédoublement est-elle corroborée par les données thermochimiques?

La réponse a été aussi satisfaisante que possible; la thermochimie s'est montrée en accord parfait avec ce que l'on savait des propriétés chimiques; les corps dédoublables sont formés à partir des aldéhydes et des bases avec un moindre dégagement de chaleur que ceux qui ne le sont pas; le dégagement trouvé permet de ranger les corps dans une série plutôt que dans une autre. On peut même déduire des déterminations des conséquences expérimentalement réalisables.

Aldéhyde formique. — Dans cette même thèse, un chapitre assez étendu a été consacré à l'aldéhyde formique, aldéhyde dont les hypothèses les plus en vue font en quelque sorte la substance primordiale de l'accumulation de la chaleur solaire à la surface du globe. Les déterminations montrent que ce point étant admis, le rayonnement solaire a accumulé dans la molécule formaldéhydique un excès d'énergie susceptible de se dissiper par une multitude de réactions : dédoublements en gaz carbonique ou acide formique et alcool méthylique, méthylations, condensations diverses (polyoxyméthylènes, sucres), que leur exothermicité rend possibles sans la contiauation de l'intervention solaire. De plus, il est remarquable que, parmi les réactions exothermiques possibles, l'oxydation par l'oxygène, susceptible de détruire l'aldéhyde formique en gaz carbonique ou en acide formique, n'a pas lieu à la température ambiante, si ce n'est, comme je l'ai montré, lentement en présence de mousse de platine.

Cet intérêt philosophique mis à part, l'aldéhyde formique offrait assez de singularités pour mériter une étude physico-chimique approfondie. A cet égard, j'ai examiné l'énergétique de sa gazéification, de ses polymérisations, de sa dissolution, de son action sur l'ammoniaque. Tous ces phénomènes sont étroitement reliés aux données thermochimiques; j'en ai déduit notamment une théorie de la nature des solutions concentrées d'aldéhyde formique, qui consiste à admettre qu'elles renferment simultanément des produits de condensation et des molécules monomères qui se maintiennent en équilibre mutuel, conclusion retrouvée postérieurement par d'autres auteurs en se basant sur les propriétés cryoscopiques desdites solutions.

Aldéhydate d'ammoniaque. — A côté des recherches thermochimiques, j'ai fait un grand nombre d'observations d'ordre chimique sur l'hexaméthylène-amine, l'hydro-benzamide chloré, l'amarine, l'hydro-

cinnamide, l'aldéhydate d'ammoniaque. J'ai, par exemple, démontré que la constitution classique de ce dernier corps était tout à fait inexacte : l'aldébydate d'ammoniaque est un trimère de l'éthylidène-imine ($CH^3.CH : NH)^3$ et non l'amino-alcool $CH^3.CH(OH).NH^2$. Cette imine est la première aldimine non substituée que l'on ait isolée. Postérieurement, j'ai identifié une soi-disant hexaéthylidène-tétramine dérivée de l'aldéhydate d'ammoniaque avec la tricrotonylidène-tétramine de WURTZ et rectifié également la formule de constitution de cette dernière.

Amines primaires. — Dans ma thèse de doctorat, on trouve encore le principe d'une nouvelle méthode de production de la fonction amine primaire, à partir des combinaisons de l'hexaméthylène-tétramine avec les éthers halogénés; je n'ai appliqué cette méthode qu'à la préparation de quelques amines primaires à fonction simple, mais d'autres l'ont utilisée pour l'obtention du glycocolle et de nombreuses aminocétones.

J'ai ensuite poursuivi d'autres recherches dont quelques-unes prolongent tout simplement les précédentes.

Aminonitriles. — C'est ainsi que, par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'éthylidène-imine, j'ai montré comment se forme l'α-aminopropionitrile et en ai dérivé diverses combinaisons : sels, amides, nitriles hydantoïques et sulfohydantoïques, hydantoïnes et sulfohydantoïnes ; je l'ai même scindé en composants actifs sur la lumière polarisée. Pour généraliser, j'ai étudié l'action de l'acide cyanhydrique sur quelques autres imines aldéhydiques.

Acétals. — Mes recherches ne se sont pas limitées aux dérivés azotés des aldéhydes. J'ai soumis à d'amples déterminations thermochimiques les acétals, qui sont dérivés des aldéhydes par réaction sur les alcools avec élimination d'eau. Le résultat le plus intéressant a été d'établir la réversibilité de la formation et de la décomposition des acétals, et, accessoirement, de déterminer l'influence des agents auxiliaires, de mesurer la vitesse des réactions chez le méthylal, etc. Enfin, j'ai vérifié cette conséquence des données calorimétriques que les alcools plurivalents devaient chasser les alcools des acétals d'alcools monovalents, ce qui m'a permis d'obtenir rapidement de nouveaux acétals, comme ceux de la pinacone, qu'on n'avait pu produire par d'autres méthodes. EMIL FISCHER et un de ses élèves ont, quelques mois après, montré que les glucosides, tels les méthylglucosides, la salicine et autres, possèdent aussi, à partir des alcools ou phénols et des hexoses, des chaleurs de formation très faibles, comparables à celles des formals et acétals proprement dits. Ces glucosides étant des acétals, la réversibilité de leur formation ou décomposition découle naturellement des résultats obtenus.

Action de l'acide sulfurique sur les aldéhydes et les cétones. Aldéhyde et acide crotoniques. — Par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'aldéhyde formique on obtient un composé curieux, le sulfate de

méthylène SO^4CH^2, doué d'une activité chimique assez développée. Avec les alcools, ce sulfate donne des formals et des éthers sulfuriques acides ; ces derniers se forment dans des conditions si ménagées que cela m'a permis d'obtenir des benzyl-sulfates que les méthodes ordinaires ne sauraient fournir.

L'acide sulfurique fumant agissant sur d'autres composés carbonylés : éthanal, propanal, acétone, les sulfone tout simplement. En reprenant plus tard l'étude de l'action, non de l'acide fumant, mais de l'acide sulfurique concentré sur l'aldéhyde ordinaire, action dont le seul résultat jusqu'alors mentionné était un charbonnement, j'ai élaboré un procédé de préparation de l'aldéhyde crotonique qui fournit 40 p. 100 de cet aldéhyde à partir du paraldéhyde. Accessoirement, j'ai décrit un dimère de l'aldéhyde crotonique, aldéhyde à fonction oxydique qui a été le point de départ de nouvelles combinaisons. M. Douris a approfondi cette étude.

Des aldéhydes encore, j'ai, avec M. Bonnet, régularisé le procédé de transformation en acides par l'oxyde d'argent. Avec M[lle] Duchesne, j'ai montré comment l'aldéhyde crotonique pouvait être changé en acide crotonique, par fixation directe de l'oxygène ; de sorte que cet acide devient une matière première accessible.

Composés sulfurés organiques. Leur oxydation spontanée. — En 1901, j'ai repris l'étude des composés sulfurés entrevus lors de ma thèse de pharmacie et y suis revenu à diverses reprises. Au cours de ces recherches, j'ai fait connaître les caractères de plus d'une centaine de composés, la plupart dérivés plus ou moins directement du sulfure de carbone et appartenant à des types peu ou mal connus : ce sont des carbo-thialdines substituées à l'azote, des sels et des éthers thiosulfocarbamiques, des éthers sulfocarbamiques, des éthers imidothio- et imido-dithiocarboniques substitués ou non à l'azote, des éthers chlorosulfocarboniques, des éthers-sels sulfurés, différents éthers carboniques plus ou moins sulfurés, des sels des éthers thiosulfocarboniques ou xanthates, des sulfourées, des isosulfourées, des thialdines. J'en ai examiné les propriétés chimiques ainsi que les propriétés physiques dominantes, volatilité, densité, couleur, pouvoir réfringent, et même, pour les thiosulfocarbamates et les xanthates de cobalt, le spectre d'absorption. L'expérience a montré que des corps comme $[(CH^3)^2N.CS.S]^3Co$ et $[C^6H^5.CH^2.O.CS.S]^3Co$ ont mêmes spectres d'absorption, l'influence du groupe commun $[-CS.S]^3Co$ l'emportant sur le reste.

Puis j'ai annoncé, en 1910, chez un certain nombre de composés sulfurés une propriété bien spéciale : celle de fumer à l'air et d'émettre des vapeurs lumineuses dans l'obscurité, par suite d'une oxydation spontanée à la température ordinaire. Cette propriété, que j'ai caractérisée du nom d'oxyluminescence, est en relation assez étroite avec la

constitution chimique pour qu'on puisse pressentir qu'elle se manifesterait aussi chez certains composés sulfophosphorés d'une structure déterminée à l'avance, comme, par exemple, $PSCl^3$,$PSCl^2(OCH^3)$, etc. Nombre de ces corps avaient été manipulés bien des fois auparavant, sans que leur oxyluminescence ait été soupçonnée; nous en connaissons maintenant une trentaine qui luisent spontanément à l'air dans l'obscurité, ce qui jusqu'ici semblait être l'apanage du phosphore et de l'anhydride phosphoreux.

Les diverses circonstances de ces oxydations m'ont de nouveau occupé en 1922; l'une d'elles, des plus singulières à première vue, est certainement l'oxydation très limitée des substances sulfurées en question. La discussion des phénomènes aboutit à une notion intéressante : à savoir que l'arrêt de l'oxydation doit être attribué à la propre vapeur de la substance. Par extension, cette constatation conduit à supposer que les matières organiques que nous considérons comme inaltérables ne se détruisent pas apparemment par oxydation, parce que la tension de vapeur qui les immunise est extraordinairement faible, ce qui équivaut à une protection pratiquement complète.

J'ai aussi mis en relief diverses actions empêchantes ou favorisantes; il est au moins curieux de constater que l'oxydation de quelques groupes de composés sulfurés est activée aussi bien par l'ammoniaque que par l'acide acétique (et ses homologues immédiats).

Sulfures d'éthylène. — J'ai réussi à préparer le sulfure d'éthylène et deux de ses homologues, les sulfures de propylène 1.2 et de butylène 1.2. Résultat d'autant plus intéressant que des vues théoriques, aussi bien que les derniers travaux dans ce domaine, concluaient à l'impossibilité de chaînes hétérocycliques contenant deux atomes de carbone et un de soufre.

A cette occasion encore, nous avons montré (M. Ville et moi) que les dérivés halogénés de l'éthane en 1.2, au moins une fois iodés, réagissaient sur les sulfures de sodium comme si les halogènes étaient libres, c'est-à-dire en libérant de l'éthylène et du soufre.

Chlorure de brome. — Dans un travail se rapportant quelque peu au précédent, nous avons, M. Ville et moi, établi que le chlorure de brome, inexistant pour les physico-chimistes, se conduisait avec l'éthylène comme les corps les mieux caractérisés et même que l'on devait admettre qu'il se combine plus vite que le chlore ou le brome. Il semble donc que les conclusions de la physico-chimie, au moins en ce cas, ne s'imposent pas nécessairement.

Sur les pinènes. Action des acides. — Etant le successeur de Bouchardat dans son laboratoire de la Faculté de Pharmacie, j'ai tenu à reprendre les travaux de Bouchardat et Lafont relatifs à la fixation des acides sur les essences de térébenthine, en vue d'élucider l'origine du fenchol auquel cette réaction donne naissance; des travaux postérieurs à

ceux de ces savants ayant démontré que l'essence de térébenthine n'est pas un corps unique, il s'agissait de savoir auquel de ses composants il fallait rapporter l'origine du fenchol, ce sur quoi les avis étaient fort contradictoires. Je pense avoir résolu complètement la question, et par la méme occasion, avoir apporté à l'interprétation théorique des phénoménes multiples qui accompagnent l'action des acides sur les pinènes, des éclaircissements qui en rendent la compréhension infiniment plus aisée qu'auparavant.

J'arrive maintenant à une orientation différente de mes travaux.

Dissolution du platine par l'acide sulfurique. — Au cours de csrtains dosages d'azote effectués en 1895 par la méthode de Kjeldahl sur du chloroplatinate de triméthylamine, j'avais observé des pertes d'azote. En étudiant à nouveau, vers 1905, les circonstances du phénomène, j'ai prouvé qu'il avait pour cause la dissolution du platine par l'acide sulfurique, suivie ds la régénération du métal dissous, par suite d'une réduction due au sulfate d'ammonium. De là, l'origine de recherches par lesquelles j'ai démontré que, contrairement aux opinions courantes, le platine se dissout parfaitement bien dans l'acide sulfurique pur, bouillant, en donnant naissance à deux combinaisons sulfuriques complexes cristallisées du platine trivalent.

Combinaisons iridiées. — Ayant remplacé le platine par du platine iridié, je découvris d'autres complexes, iridiés, stfus conduit à m'occuper des diverses combinaisons de l'iridium.

J'ai tout d'abord revu à peu prés entiérement la préparation, les propriétés et les singularités des chlorures d'iridium, qu'ils dérivent du métal trivalent ou du métal quadrivalent, ainsi que celles des chloroiridates et chloro-iridites de potassium, rubidium, cœsium, ammonium, sodium, litbium, thallium et argent. Les quatre premiers sels alcalins subissent au contact de l'eau une hydrolyse conduisant à des áquopentachloro-iridites $Ir(H^2O)Cl^5M^2$ qui n'étaient pas encore connus. Ces corps sont transformables en dérivés monopyridinés $Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2$ et $Ir(C^5H^5N)Cl^5M$, types de combinaisons dont les premiéres n'avaient pas encore de représentants. On peut aussi préparer des dérivés dipyridinés $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M$ et $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4$, mais alors il y a deux séries isomèrss, cis et trans. Pour déterminer leurs configurations réciproques, il a fallu nombre d'expériences; parmi celles-ci, il convient de citer le dédoublement des iridotrioxalates et des iridodichlorodioxalates en leurs antipodss optiques. Ces recherches ont démontré les premières, que les combinaisons de l'iridium peuvent présenter toutes les formes d'isoméries prévues par les théories de Werner.

La configuration des dérivés dipyridinés a été étayée de nombreux arguments et surtout par la syncristallisation de l'un deux, le tétrachlorurs d'iridium dipyridiné cis avec le composé platinique correspondant auquel il communique son dichroïsme remarquable.

J'ai préparé l'acide chloro-iridique $IrCl^6H^2 + 6H^2O$ correspondant à l'acide chloroplatinique et montré que les produits qu'il forme en se décomposant sous l'action de la chaleur étaient mal définis; il en est de même du soi-disant trichlorure d'iridium; on a appelé de ce nom des produits qui n'ont pas exactement la composition du chlorure anhydre $IrCl^3$ et s'en distinguent par une solubilité, plus ou moins rapide, liée à leur état de condensation.

L'iridium, enfin, donne naissance à des séries de combinaisons sulfatées de constitution compliquée, différentes du sel décrit autrefois par Lecoq de Boisbaudran, avec la formule $(SO^4)^3Ir^2 + 3SO^4K^2$, qui n'est elle-même pas exacte. Tous ces corps ont leur acide sulfurique dissimulé.

L'étude de la déshydratation de quelques sels de rhodium et d'iridium (avec M. Boussi) a fourni des arguments pour combattre une opinion de Rosenstiehl que les sels à 3 ou $3nH^2O$ perdaient cette eau par $3H^2O$ ou par multiples de $3H^2O$.

Ces recherches sur les complexes de l'iridium ont été une occasion de propager les théories des complexes en général; je n'ai même pas hésité à répandre ces théories par divers articles, publiés notamment dans la *Revue scientifique*, car j'étais convaincu qu'elles ont une langue et une notation qui sont pour les complexes minéraux ce que la langue et la notation atomiques ont été pour les composés organiques.

Outre ces travaux dont l'enchaînement peut être facilement senti, j'en ai effectué encore nombre d'autres, plus ou moins indépendants.

Racémiques actifs. — Sous ce nom, j'ai désigné des racémiques dont tout ou partie de chacun des composants actifs est remplacé par un autre composant actif également, isomorphe. Il en résulte que, si les deux composants n'ont pas le même pouvoir rotatoire moléculaire, l'ensemble possédera une certaine activité optique résiduelle qui sera la plus grande possible dans le cas de la substitution totale d'un seul composant par l'autre. J'ai réalisé divers types de ces derniers racémiques actifs avec des irido- et des rhodoxalates de potassium, ainsi qu'avec des chloro- et des bromo-camphre-sulfonates de calcium; ils peuvent, à leur tour, être dilués en quelque sorte par les racémiques inactifs auxquels ils se rattachent. La réalisation de ces combinaisons cristallines constitue une extension heureuse de la notion d'isomorphisme.

Thermochimie. — En dehors des recherches de thermochimie déjà relatées sur les combinaisons azotées des aldéhydes et les acétals, j'ai eu l'honneur d'associer mon nom à celui de mon illustre Maître dans plusieurs publications de thermochimie pure, savoir : l'étude d'un sel complexe, l'azotate d'argent ammoniacal, la thermochimie de l'acide lactique, la mise en pratique d'une nouvelle méthode de combustion des corps très volatils beaucoup plus exacte que les anciennes et des recherches très étendues sur le carbure ou acétylure d'argent, où la

thermochimie corrobore pas à pas l'expérience de la façon la plus stricte.

Thorium et tungstène. — J'ai encore été associé à quelques autres collaborations intéressantes ; j'ai, avec M. MATIGNON, découvert et étudié l'oxychlorure anhydre, l'hydrure et l'azoture de thorium ; avec M. HALLOPEAU, déterminé la chaleur de combustion du tungstène et de son bioxyde. D'après cette dernière donnée, j'ai imaginé un procédé de préparation du tungstène pur par réduction de l'anhydride tungstique au moyen du zinc, dont l'industrie profita quelques années plus tard, le métal ainsi préparé étant le plus approprié à la fabrication des filaments de tungstène utilisés dans les lampes à incandescence. Depuis, cette fabrication a été abandonnée au profit du tungstène étiré.

Analyse. — Comme analyse immédiate, la criste-marine rencontrée au bord de l'Océan, en Charente-Inférieure, a fourni les matériaux d'une étude assez poussée. L'essence de cette plante contient au moins cinq principes dont l'un, le thymate de méthyle, n'avait encore été rencontré dans aucune plante. Plus tard, avec M. DE BELSUNCE, dans le but de comparer les plantes de diverses régions, nous avons analysé des essences de criste-marine récoltée au Cran-aux-Œufs (Pas-de-Calais), à Batz (Loire-Inférieure), à Biarritz (Basses-Pyrénées), à Nice et à Antibes (Alpes-Maritimes). Celles de la Méditerranée diffèrent énormément par leur richesse très grande en carbures, d'où une densité incomparablement plus faible.

Tout récemment, avec M. LONGUET, j'ai pu, par des cultures de semences de plantes poussées sur l'Océan et sur la Méditerranée, établir qu'il n'y avait pas deux espèces différentes.

A côté de ce travail d'analyse immédiate, je puis encore signaler la recherche du cuivre et du fer au moyen des thiosulfocarbamates, la séparation de la pyridine d'avec l'ammoniaque, le dosage de l'arsenic dans les eaux minérales.

Enfin, ayant eu pendant la guerre à examiner des phosgènes, des chloroformiates de méthyle chlorés industriels et des ypérites, j'en ai (avec divers collaborateurs) donné des méthodes d'analyse dont nombre de points sont originaux.

Publications. — Au point de vue didactique, qu'il me soit permis de rappeler que j'ai collaboré avec M. ARMAND GAUTIER à la troisième édition d'un *Cours de chimie organique* dont certaines parties ont été présentées sous un aspect nouveau et que j'ai écrit un nombre considérable d'articles variés ou de biographies dont on trouvera la liste plus loin sous le titre de « Publications diverses ». A signaler aussi quelques conférences dont l'une, intitulée : « La théorie du carbone asymétrique », a été faite devant la Société chimique de France, en 1924, pour la célébration du cinquantenaire de cette théorie.

Aux diverses étapes de ce labeur jamais interrompu, j'ai eu la grande satisfaction de voir plusieurs Sociétés savantes s'intéresser à mes travaux en y attachant des récompenses enviées.

Sans m'attarder aux prix Laroze et Gobley dont l'École de Pharmacie m'a gratifié autrefois pour des mémoires originaux sur l'analyse chimique et sur les médicaments nouveaux, je rappellerai qu'en 1896, la Société de Pharmacie de Paris me décerna sa médaille d'or pour ma thèse de pharmacien de 1re classe; qu'en 1898, la Société Chimique de Paris sanctionnait mes premières publications dans son *Bulletin* en m'accordant le prix Leblanc, biennal.

A trois reprises, ensuite, l'Académie des Sciences montra l'intérêt qu'elle attachait à mes travaux : en 1900, elle m'attribua le prix H. Wilde pour l'ensemble de mes recherches expérimentales sur les aldéhydes, poursuivies à la fois par les méthodes chimiques ordinaires et par les méthodes thermochimiques; en 1907, elle m'accorda une partie importante du prix Jecker avec la médaille Berthelot, et en 1914, elle m'attribua le prix Jecker en entier. En 1923, l'Académie des Lincei, à Rome, m'a honoré de l'attribution du prix Cannizzaro.

TITRES

GRADES UNIVERSITAIRES

1887. Bachelier ès sciences.

1891. Licencié ès sciences physiques (1[er] de la session de juillet, Paris).

1896. Pharmacien de 1[re] classe.

1898. Docteur ès sciences physiques.

1904. Agrégé de la Faculté de Pharmacie de Paris.

1913. Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris.

FONCTIONS

Interne en Pharmacie des hôpitaux de Paris, 1892-1897.

Préparateur du cours de Chimie organique du Collège de France, 1895-1902.

Pharmacien des hôpitaux de Paris, 1902.

Agrégé de la Faculté de Pharmacie de Paris, 1904.

Professeur du cours de Pharmacie de l'École des infirmières de l'Assistance publique à Paris, 1907.

Chargé des conférences préparatoires de Chimie organique à la Faculté de Pharmacie de Paris pour 1908, 1909, 1910, 1911, 1913.

Chargé du cours d'Hydrologie et Minéralogie à la Faculté de Pharmacie de Paris pour 1912 (2[e] semestre).

Professeur du cours de Minéralogie et d'Hydrologie à la Faculté de Pharmacie de Paris, 1913 (du cours d'Hydrologie et d'Hygiène, depuis 1914).

DISTINCTIONS HONORIFIQUES

Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris :
1892. 1er Prix de l'Ecole ; 2e année.
1er Prix des travaux pratiques de Physique.
Prix Lebeault (Pharmacologie).
1er Prix Buignet (Physique).
1894. 1er Prix de l'Ecole ; médaille d'or de 3e année.
1896. Prix Laroze (partagé avec M. Defacqz).
1897. Prix Gobley (une partie), en collaboration avec M. Eury.

Lauréat des Hôpitaux de Paris :
1895-1896-1897. Accessit et médailles d'argent.

Lauréat de la Société de Pharmacie de Paris :
1896. Médaille d'or décernée aux thèses de Pharmacien.

Lauréat de la Société Chimique de Paris :
1898. Prix Leblanc, biennal.

Lauréat de l'Institut (Académie des Sciences) :
1900. Prix H. Wilde.
1907. Prix Jecker (une partie importante du).
1907. Médaille Berthelot.
1914. Prix Jecker (en entier).

Lauréat de l'Académie dei Lincei.
1923. Prix Cannizzaro.

Officier d'Académie, 1901.

Officier de l'Instruction publique, 1907.

Chevalier de la Légion d'honneur, 1917.

Officier de la Légion d'honneur, 1923.

Vice-président de la Société chimique de France.

Président de la Société française de Minéralogie, 1924.

Inscrit sur la liste des candidats de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences en 1919, 1921 et 1923.

LISTE CHRONOLOGIQUE

DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

ABRÉVIATIONS

Ann. Ch. et Phys. = Annales de Chimie et de Physique.
Ann. Ch. = Annales de Chimie (suite des Annales de Chim. et de Phys.).
Bull. = Bulletin de la Société chimique de Paris (et de France).
Bull. Sc. Ph. = Bulletin des Sciences Pharmacologiques.
C. R. = Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences.
J. de Ph. et de Ch. = Journal de Pharmacie et de Chimie.

Les chiffres entre crochets [ ] indiquent les séries; les chiffres gras, les tomes; les chiffres ordinaires qui suivent, les pages; enfin, le dernier nombre en *italique* indique l'année. Les nombres avec astérisques renvoient aux procès-verbaux des séances de la Société chimique.

1. Solutions alcooliques d'ammoniaque. — *J. de Ph. et de Ch.* [5], **25**, 496-497; *1892.*
2. I. Action du chlorobromure de méthylène sur l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique. *Bull.* [3], **11**, 536*, 549-556; *1894.* — II. Action du chlorure de méthylène sur l'ammoniaque en solution alcoolique. *Bull.* [3], **11**, 536*, 556-557; *1894.*
3. Combinaisons de l'hexaméthylène-amine avec l'azotate, le chlorure et le carbonate d'argent. — *C. R.*, **119**, 1211-1213; *1894*; *Bull.* [3], **13**, 73-77; *1895.*
4. Insuffisance de la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote dans les chloroplatinates. — *C. R*, **120**, 152-153; *1895*; *Bull.* [3], **13**, 222; *1895.*
5. Sur l'hexaméthylène-amine. *C. R.*, **120**, 197-199; *1895.* — I. Recherches sur la constitution de l'hexaméthylène-amine. *Bull.* [3], **13**, 98*, 128-135; *1895.* — II. Hydrogénation de l'hexaméthylène-amine : formation de triméthylamine. *Bull.* [3], **13**, 98*, 163*, 135-140; *1895.*

6. I. Combinaison de l'hexaméthylène-amine avec l'iodure de bismuth. *Bull.* [3], **13**, 307*, 351-352; *1895*. — II. Sur l'hexaméthylène-amine : solubilités, hydrate, sulfate, phosphate, bromhydrate. *Bull.* [3], **13**, 352-355; *1895*.

7. Sur l'hexaméthylène-amine : sels d'ammoniums; action des acides : formation d'amines primaires. — *C. R.*, **120**, 501-502; *1895*; *Bull.* [3], **13**, 307*, 356-361; *1895*.

8. Sur quelques nouvelles combinaisons de l'hexaméthylène-amine. *C. R.*, **120**, 743-745; *1895*. — I. Sur l'hexaméthylène-amine. Action du chlorhydrate de phénylhydrazine. *Bull.* [3], **13**, 307*, 492-494; *1895*. — II. Chloromercurates et iodomercurates d'hexaméthylène-amine. *Bull.* [3], **13**, 307*, 494-497; *1895*.

9. Préparation du nitrate de méthyle. — *Bull.* [3], **13**, 1044-1045; *1895*.

10. Sur une nouvelle méthode de séparation de méthylamines. — *C. R.*, **122**, 1064-1066; *1896*. — *Bull.* [3], **13**, 308*; *1895*.

11. Sur les méthylaminee. — *C. R.*, **122**, 1272-1274; *1896*.
Ensemble 10 et 11. — *Bull.* [3], **15**, 53*, 701-714; *1896*.

12. Action de l'hydrogène sulfuré sur la triméthyltriméthylène-triamine. — *Bull.* [3], **15**, 882*, 889-891; *1896*.

13. Action du sulfure de carbone sur la triméthyltriméthylène-triamine. — *Bull.* [3], **15**, 882*, 891-899; *1896*.
Sur une méthode de séparation des méthylamines par l'aldéhyde formique. Mémoire d'ensemble comprenant les notes, 10, 11, 12 et 13. — *Ann. Ch. et Phys.* [7], **8**, 439-465; **9**, 119-133; *1896*.

14. Sur la diéthylformocarbothiadine. — *Bull.* [3], **15**, 882*, 899-900; *1896*.

15. Action de l'eau sur l'aldéhyde formique : application au rôle de cette substance chez les végétaux. — *C. R.*, **123**, 120-122; *1896*; *Bull.* [3], **15**, 754*, 997-1002; *1896*.

16. Hexaméthylène-amine et ses dérivés nitrosés. Thermochimie. — *C. R.*, **123**, 650-653; *1896*; *Bull.* [3], **15**, 1199-1203; *1896*.

17. Sels d'hexaméthylène-amine. Thermochimie. *C. R.*, **123**, 888-891; *1896*. — Hexaméthylène-amine : sels et hydrate. Thermochimie. *Bull.* [3], **17**, 110-113; *1897*.

18. Sur une nouvelle méthode de préparation des amines primaires. — *C. R.*, **124**, 292-295; *1897*; *Bull.* [3], **17**, 259*, 290-297; *1897*.

19. Chaleur de formation de l'aldéhyde formique dissous et gazeux. — *C. R.*, **124**, 816-819; *1897*.

20. Aldéhyde formique : action de la potasse. — *C. R.*, **124**, 1454-1457; *1897*.

21. Trioxyméthylène et paraformaldéhyde. — *C. R.*, **124**, 1525-1528; *1897*.

22. Thermochimie. L'aldéhyde formique. — *Bull.* [3], **17**, 674*, 849-859; *1897*.

23. Hydrobenzamide; amarine; lophine. Thermochimie. — *C. R.*, **125**, 178-181; *1897*; *Bull.* [3], **17**, 773*, 859-864; *1897*.

24. Action de CH²O sur l'amarine. — *Bull.* [3], **17**, 864-865 ; *1897*.

25. Action de l'oxygène sur l'aldéhyde formique dissous. — *Bull.* [3], **17**, 740*, 938-940; *1897*.

26. Sur des pseudo-calculs intestinaux. — *J. de Ph. et de Ch.* [6], **6**, 62-63; *1897*.

27. Sur l'aldéhydate d'ammoniaque. — *C. R.*, **125**, 951-954; *1897*; *Bull.* [3], **17**, 1013*, *1897*; **19**, 15-21; *1898*.

28. Sur le chloral-ammoniaque. — *Bull.* [3], **19**, 131*, 171-173; *1898*.

29. Hydramides et bases isomères. — *C. R.*, **126**, 343-346; *1898*, *Bull.* [3], **19**, 173-176; *1898*.

30. Hydrocinnamide. — *C. R.*, **126**, 648-651; *1898*; *Bull.* [3], **19**, 211*, 270-275; *1898*.

31. Bases quinoléiques, hydrures, sels. — *C. R.*, **126**, 964-967; *1898*; *Bull.* [3], **19**, 403-407; *1898*.

32. Isoquinoléine et tétrahydroisoquinoléine. — *C. R.*, **126**, 1033-1036; *1898*; *Bull.* [3], **19**, 427-430; *1898*.

33. Bases pyridiques. — *C. R.*, **126**, 1794-1797; *1898*; *Bull.* [3], **19**, 613-617; *1898*.

34. Sur les amines et amides dérivés des aldéhydes. — *C. R.*, **127**, 622-625 ; *1898*. — Action des aldéhydes benzoïque et formique sur les sels ammoniacaux. *Bull.* [3], **21**, 7-10; *1899*.

35. Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'aldéhyde formique. — *Bull.* [3], **19**, 435; *1898*.

36. Amines et amides dérivés des aldéhydes. Mémoire d'ensemble. — *Ann. Ch. et Phys.* [7], **15**, 469-574; *1898*; **16**, 103-115, 221-274; *1899*.

37. Constitution et propriétés de l'éthylidène-imine. — *C. R.*, **128**, 105-108; *1899*; *Bull.* [3], **21**, 1*, 58-65; *1899*.

38. Sur l'azotate d'argent ammoniacal (en commun avec M. Berthelot). — *C. R.*, **129**, 326-330; *1899*; *Ann. Ch. et Phys.* [7], **19**, 57-65; *1900*.

39. Recherches sur les dérivés métalliques de l'acétylène (en commun avec M. Berthelot). — *C. R.*, **129**, 361-379; *1899*; *Ann. Ch. et Phys.* [7], **19**, 5-54; *1900*.

40. Sur l'iodure de cuprosacétyle (en commun avec M. Berthelot). — *Ann. Ch. et Phys.* [7], **19**, 54-56; *1900*.

41. Sur l'hydrobenzamide chloré. — *Bull.* [3], **21**, 10-11; *1899*.

42. Aldéhydes salicylique et para-oxybenzoïque et hydrosalicylamide (en commun avec M. Rivals). — *C. R.*, **129**, 520-523; *1899*; *Bull.* [3], **21**, 939-943; *1899*.

43. Dérivés métalliques du salicylhydramide. — *Bull.* [3], **21**, 943-945; *1899*.

44. Sur la chaleur d'oxydation du tungstène (en commun avec M. Hallopeau). — *C. R.*, **129**, 600-603; *1899*; *Bull.* [3], **21**, 945-948; *1899*.

45. Sur le sulfate de méthylène ou méthylal sulfurique. — *C. R.* **129**, 831-833, *1899*; *Bull.* [3], **21**, 1055-1059; *1899*; **23**, 1*, *1900*.

46. Action du sulfate de méthylène sur l'alcool benzylique. — *Bull.* [3], 21, 1059-1061; *1899*; **23**, 1*, *1900*.

47. L'acide lactique. Thermochimie (en commun avec M. Berthelot). — *C. R.* **129**, 920-926; *1899*; *Ann. Ch. et Phys.* [7], **20**, 149-158; *1900*.

48. Sur la chaleur de combustion de quelques liquides très volatils (en commun avec M. Berthelot). — *C. R.*, **130**, 1045-1049; *1900*; *Ann. Ch. et Phys.* [7], **21**, 289-296; *1900*.

49. Sur la réduction de l'anhydride tungstique par le zinc : préparation du tungstène pur. — *C. R.*, **131**, 184-187; *1900*; *Bull.* [3], **23**, 643*; 675-677; *1900*; *Bull. Sc. Ph.*, **1**, 386-388; *1900*.

50. Acétals d'alcools monovalents. — *C. R.*, **131**, 684-686; *1900*; *Bull.* [3], **23**, 898*, 912-915; *1900*.

51. Acétals d'alcools plurivalents — *C. R.*, **131**, 745-747; *1900*; *Bull.* [3]. **23**, 898*, 915-917; *1900*.

52. Composition de l'hydrure et de l'azoture de thorium (en commun avec M. Matignon). — *C. R.*, **132**, 36-38; *1901*; *Ann. Ch. et Phys.* [8], **10**, 130-144; *1907*.

53. Sur la formation et la décomposition des acétals. — *C. R.*, **132**, 331-334; *1901*; *Bull.* [3], **23**, 898*, *1900*; **25**, 346-360; *1901*.

54. La chaleur de formation des acétals comparée à celle des composés isomères. — *C. R.*, **132**, 777-779; *1901*; *Bull.* [3], **25**, 360-363; *1901*.

55. Sur les vitesses de formation et de décomposition du méthylal à la température ordinaire. — *Bull.* [3], **25**, 364-369; *1901*.

56. Action de divers alcools sur les acétals d'alcools monovalents. — *C. R.*, **132**, 968-971; *1901*; *Bull.* [3], **25**, 482*, 574-586; *1901*.

57. Recherches sur les acétals. Mémoire d'ensemble. — *Ann. Ch. et Phys.* [7], **23**, 378-416 et 482-498; *1901*; *Bull. Sc. Ph.*, **3**, 41-49; *1901*.

58. Action de l'acide sulfurique fumant sur l'éthanal, le propanal et la propanone. — *C. R.*, **133**, 876-878; *1901*; *Bull.* [3], **25**, 1011*, *1901*; **27**, 7-14; *1902*.

59. Sur les éthers imidodithiocarboniques RN:C(SR')². — *C. R.*, **132**, 1416-1418; *1901*; *Bull.* [3], **27**, 19*, 48-57; *1902*.

60. Préparation et propriétés des éthers imidodithiocarboniques. — *C. R.*, **134**, 108-110; *1902*; *Bull.* [3], **27**, 19*, 57-64; *1902*.

61. Ethers imidodithiocarboniques mixtes. — *Bull.* [3], **27**, 585-587; *1902*.

62. Action des éthers halogénés sur les combinaisons sulfocarboniques d'amines secondaires. — *C. R.*, **134**, 714-716; *1902*; *Bull.* [3], **27**, 228*, 588-593; *1902*.

63. Ethers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines secondaires aromatiques. *Bull.* [3], **27**, 229*, 807-809. — Ethers imidodithiocarboniques aromatiques. *Bull.* [3], **27**, 229*, 809-812; *1902*.

64. Ethers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires. — *C. R.*, **134**, 1221-1223; *1902*; *Bull.* [3], **27**, 228*, 812-818; *1902*.

65. Action des éthers halogénés sur le thiosulfocarbamate d'ammonium. *C. R.*, **135**, 974-977; *1902*. — I. Ethers thiosulfocarbamiques $NH^2.CS^2R$. dérivés de l'ammoniaque. *Bull.* [3], **27**, 842*; *1902*; **29**, 48-53; *1903*. — II. Ethers imidodithiocarboniques NH : C(SR)(SR'). *Bull.* [3], **27**, 843*; *1902*; **29**, 53-58; *1903*; III. Additions, *Bull.* [3], **29**, 59-60.

66. Chaleurs de formation de quelques composés sulfurés. — *C. R.*, **136**, 451-453; *1903*; *Bull.* [3], **29**, 269-272; *1903*.

67. Ethers thiosulfocarbamiques (dithiouréthanes) et éthers imidodithiocarboniques. Mémoire d'ensemble. — *Ann. Ch. et Phys.* [7], **29**, 90-144; *1903*.

68. Action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et les combinaisons analogues. — *C. R.*, **137**, 984-986; *1903*.

69. Sur les α-aminonitriles. — *C. R.*, **137**, 1257-1259; *1903*.

70. Chaleur d'oxydation du molybdène. — *Bull.* [3], **29**, 1166-1167; *1903*.

71. Action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et l'éthylidène-imine. *Bull.* [3], **29**, 563*, 1178-1190; *1903*. — Dérivés de l'α-aminoproprionitrile : 1190-1196. — Basicité des α-aminonitriles : 1196-1198. — Action de l'acide cyanhydrique sur quelques imines : 1198-1202.
Sur les α-aminonitriles et particulièrement l'α-aminopropionitrile — *Bull. Sc. Ph.*, **7**, 433-437; *1903*.

72. Décomposition de sulfate d'ammonium par l'acide sulfurique à chaud en présence du platine. — *C. R.*, **141**, 886-889; *1905*; *Bull.* [3], **35**, 3*, 8-10; *1906*; *Bull. Sc. Ph.*, **11**, 311-313; *1905*.

73. Sur la dissolution du platine par l'acide sulfurique. — *C. R.* **141**, 1013-1015; *1905*; *Bull.* [3], **35**, 4*, 10-14; *1906*; *Bull. Sc. Ph.*, **13**, 7-10; *1906*.

74. Action de l'acide sulfurique à chaud sur les sels de platine et d'iridium en présence du sulfate d'ammonium. — *C. R.*, **142**, 631-633; *1906*; *Bull.* [3], **35**, 342*, 796-801; *1906*.

75. Sur le sulfate double d'iridium et de potassium $Ir^2(SO^4)^3+3SO^4K^2$. — *C. R.*, **142**, 1525-1527; *1906*.

76. Sur l'éthylidène-imine (aldéhydate d'ammoniaque) et l'hexaéthylidène-tétramine. — *C. R.*, **144**, 853-856; *1907*; *Bull.* [4], **1**, 515*, 590-595; *1907*.

77. Thiosulfocarbamates métalliques; préparation des sulfo-carbimides de la série grasse. — *C. R.*, **144**, 1125-1127; *1907*; *Bull.* [4], **1**, 562*; *1907*; **3**, 641-643; *1908*.

78. Dispositif pour fractionnement sous pression réduite. *Bull.* [4], **3**, 402*, 411; *1908*. — Réponse à M. Steinkopf à propos de cet appareil. *Ibid.*, p. 850.

79. A propos des solutions d'aldéhyde formique. — *Bull.* [4], **3**, 402*, 411-413; *1908.*

80. Propriétés des thiosulfo-carbamates métalliques. — *C. R.*, **146**, 981-984; *1908*; *Bull.* [4], **3**, 611*, 643-652; *1908.*

81. Recherche du cuivre et du fer. — *Bull.* [4], **3**, 611*, 652-654; *1908.*

82. Sur les chloroiridites et chloroiridates alcalins. *C. R.*, **146**, 1267-1269; *1908.* — Sur la réduction oxalique des chloroiridates alcalins. *C. R.*, **147**, 198; *1908.*
   Chloroiridates et chloroiridites alcalins. — *Bull.* [4], **3**, 758*, 901-910; *1908.*

83. Eine neue Reaktion des Formaldehyds (Zuschrift). *Chemiker-Zeitung*, Jahrgang **32**; S. 1204; *1908.*

84. Action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde et le paraldéhyde. Préparation de l'aldéhyde crotonique. *C. R.*, **147**, 1316-1318; *1908*; *Ann. Ch. et Phys.* [8], **16**, 136-144; *1909*; *Bull.* [4], **5**, 51*, *1909.*

85. Sur les iridodisulfates ammoniacaux. — *C. R.*, **148**, 557-560; *1909*; *Bull.* [4], **5**, 311*, 359-365; *1909.*

86. Sur l'oxydation des aldéhydes par l'oxyde d'argent (en collaboration avec M. Pierre Bonnet). — *C. R.*, **149**, 39-41; *1909*; *Bull.* [4], **5**, 842*, 879-884; *1909.*

87. Présence du diméthoxy-2.3-méthylène-dioxy-4.5-allyl-1-benzène dans l'essence de criste-marine. — *C. R.*, **149**, 215-217; *1909*; *Bull.* [4], **5**, 844*, 926-930; *1909.*

88. Nouvelle nacelle pour les analyses organiques. — *Bull.* [4], **5**, 844*, 876-877; *1909.*

89. Sur les iridodisulfates métalliques. *C. R.*, **149**, 785-788; *1909.* — Généralités sur les iridodisulfates métalliques. *Bull.* [4], **5**, 511*, 1084-1088; *1909.* — Préparation et propriétés de quelques iridodisulfates métalliques. *Ibid.*, 1126-1133; *1909.*

90. Chloroiridates et chloroiridites d'argent et de thallium. — *C. R*, **149**, 1072-1074; *1909*; *Bull.* [4], **7**, 45*, 55-60; *1910.*

91. Action de l'acide sulfurique sur le platine, produits de cette action. — Volume des résumés des travaux du Congrès tenu à Lille par l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 84-85; *1909.*
   Sur la dissolution du platine par l'acide sulfurique et sur les produits de cette réaction. — *C. R.*, **150**, 104-106; *1910*; *Bull.* [4], **7**, 148*, 99-104; *1910.*

92. Sur l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique et l'acide correspondant. — *C. R.*, **150**, 394-396; *1910.*

93. Sur la constitution de l'aldéhyde dimère de l'aldéhyde crotonique. — *C. R.*, **150**, 535-537; *1910*; *Bull.* [4], **7**, 259*, *1910.*

94. Sur l'aldéhyde $C^8H^{12}O^2$, dimère de l'aldéhyde crotonique. — *Ann. Ch. et Phys.* [8], **20**, 389-417; *1910.*
   Action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde et le paraldéhyde. Préparation de l'aldéhyde crotonique et d'un dimère de cet aldéhyde. — *Seventh international congress of applied Chemistry.* Section IV^A 1, 169-170; *1909.*

95. Sur quelques composés organiques spontanément oxydables avec phosphorescence. — *C. R.*, **150**, 876-878, *1910*; *Bull.* [4], **7**, 404*, 404-410; *1910*.

96. Sur l'essence de criste-marine. — *C. R.*, **150**, 1061-1063; *1910*; *Bull.* [4], **7**, 468-473; *1910*.

97. Nouveaux cas d'oxydabilité spontanée avec phosphorescence. *C. R.*, **150**, 1607-1608; *1910*. — Sur la phosphorescence des composés organiques sulfurés par oxydation spontanée. *Bull.* [4], **7**, 707*, 722-724; *1910*.

Sur quelques composés organiques spontanément oxydables avec phosphorescence. *Bull. Sc. Ph.*, **17**, 501-508; *1910*.

Voir aussi : Résumé des travaux du Congrès tenu à Toulouse par l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 79-80; *1910*.

98. Ethers imidothiocarboniques de la série grasse RN : C (OR_1) (SR_2). — *Bull.* [4], **7**, 724-727; *1910*.

99. Action de l'ammoniaque et des amines sur les éthers carboniques sulfurés (en collaboration avec M. P. Schving). — *Bull.* [4], **7**, 894-902; *1910*.

100. Sulfourées et isosulfourées (éthers imidothiocarbamiques) tétralcoylées. — *Bull* [4], **7**, 988-993; *1910*.

101. Action de la pyridine sur les iridodisulfates. — *C. R.*, **151**, 878-880; 1910. *Bull.* [4], **9**, 77*; *1911*.

102. Séparation et dosage de la pyridine et de l'ammoniaque (avec M. R. Sornet). — *Bull.* [4], **9**, 704*, 706-710; *1911*.

103. Sur les pyridinopentachloro-iridites. — *C. R.*, **152**, 1390-1393; *1911*; *Bull.* [4], **9**, 626*, 710-717; *1911*.

104. Sur les pyridinopentachloro-iridates. — *C. R.*, **152**, 1589-1591; *1911*; *Bull.* [4], **9**, 626*, 771-778; *1911*.

105. Sur quelques prétendus chlorures d'iridium; chlorures condensés. — *C. R.*, **153**, 60-63; *1911*; *Bull.* [4], **9**, 829-836; *1911*.

106. Sur les éthers chlorosulfocarboniques. — *Bull.* [4], **9**, 800*, 901-903; *1911*.

107. Sur les sulfo-éthers-sels ou éthers thioniques. — *C. R.*, **153**, 279-282; *1911*; *Bull.* [4], **9**, 800*, 904-908; *1911*.

108. Sur quelques conditions de l'oxyluminescence des composés organiques sulfurés. — Résumés des travaux du Congrès tenu à Dijon par l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 63; *1911*.

109. Sur la volatilité des composés sulfurés. — *C. R.*, **153**, 725-727; *1911*.

110. Préparation de la méthylamine pure. — *J. Ph. et Ch.* [7], **3**, 445; *1911*.

111. Action de l'hypochlorite de sodium sur l'hexaméthylène-tétramine. — *Bull.* [4], **9**, 1006*, 1025-1029; *1911*. — *Bull. Sc. Ph.*, **19**, 7-11; *1912*.

112. Sur les propriétés physiques des composés organiques sulfurés. — *Ann. Chim. et Phys.* [8], **25**, 529-574; *1912*.

113. Sur le classement des combinaisons inorganiques. Proposition faite à l'Association internationale des Sociétés chimiques; *1912*.

114. Nouvelles classes de composés oxyluminescents, contenant S=P≡. — *C. R.*, **154**, 1171-1173; *1912*; *Bull.* [4], **11**, 629*, 576-581; *1912*.

115. Sur l'acide iridodisulfurique. Communication faite au Congrès tenu à Nîmes en 1912 par l'*Association française pour l'avancement des Sciences*. Résumé des travaux, p. 92.

116. Sur l'inflammabilité de l'acétylène mélangé de 30 °/₀ d'air environ. — *Eighth international congress of applied Chemistry* (Washington et New-York). Vol. IV, p. 25-29; *1912*.

117. Sur les chlorures d'iridium. — *C. R.*, **158**, 264-267; *1914*; *Bull.* [4], **15**, 267*; 231-241; *1914*.

118. Sur le chloro-iridate et le chloro-iridite de lithium. — *C. R.*, **158**, 1276-1278; *1914*; *Bull* [4], **15**, 505-510; *1914*.

119. Dédoublement optique des irido-trioxalates. — *C. R.*, **159**, 239-241; *1914*. — *Bull.* [4], **15**, 772*; *1914*; **21**, 157-172; *1917*.

120. A propos du dédoublement de la *r*-conicine par l'iodure de cadmium. — *Bull.* [4], **21**, 130*; *1917*.

121. Chlorures et chlorosels de l'iridium. — *Ann. Chim.*, [9], **7**, 277-339; *1917*.

122. Sur les préparations de benzoate mercurique solubilisé par le chlorure de sodium. — *Bull. Sc. Pharm.*, **24**, 329-335; *1917*. — *Bull. Acad. Médecine* [3], **81**, 552; *1919*.

123. Sur l'essence de criste-marine de diverses régions de la France (avec M. de Belsunce). — *Ass. fr. pour l'Avanc. des Sciences*; congrès du Havre de 1914; résumé des travaux, p. 185; — *Bull.* [4], **23**, 8*, 24-35; *1918*.

124. Sur les hydrates à $3H^2O$ ou $n \times 3H^2O$ (avec M. Pierre Boussi). — *Bull.* [4], **23**, 213*, 278-288; *1918*.

125. Sur les formiates de méthyle chlorés industriels et leur analyse. — *Bull.* [4], **27**, 99*, 39-45; *1920*.

126. Recherches analytiques diverses sur l'oxychlorure de carbone. — *Bull.* [4], **27**, 225*; *1920*.

I. Recherches et dosage du chlore libre; *Ibid.*, p. 283-286.

II. Destruction par l'eau; dosage des échappées (avec MM. R. Douris et L. Ville); *Ibid.*, p. 286-288.

III. Action de l'oxychlorure de carbone sur les récipients de fer industriels (avec M. Ville); *Ibid.*, p. 288-290.

IV. Dosage de l'oxychlorure de carbone dans le chlorure de titane (avec M. G. Lafore); *Ibid.*, p. 290-292.

V. Dosage de l'acide chlorhydrique dans l'oxychlorure de carbone (avec MM. Monnot, Duval et Lafore); *Ibid.*, p. 292-295.

127. Sur les xanthates de cobalt et de nickel (avec M. L. Compin. — *Ass. franç. pour l'Avanc. des Sciences*; congrès du Havre de 1914; notes et Mémoires, p. 273; *Bull.* [4], **27**, 317*, 469-474; *1920*.

128. Sur les spectres d'absorption des thiosulfocarbamates et xanthates de cobalt (avec M. L. Compin). — *Ass. franç. (loc. cit.)*. — *Bull.* [4], **27**, 317*, 474-477; *1920*.

129. Sur le chlorure de brome; sa combinaison avec l'éthylène (avec M. L. VILLE). — *C. R.*, **170**, 1390-1392; *1920*. *Bull.* [4], **27**, 608*, 673-678; *1920*.

130. Action des chloro-iodo-, bromo-iodo- et di-iodo-éthanes 1.2, sur les sulfures de sodium (avec M. L. VILLE). — *Bull.* [4], **27**, 609*, 678-679; *1920*.

131. Sur le sulfure d'éthylène. — *C. R.*, **171**, 36-38; *1920*; — *Bull.* [4], **27**, 726*, 740-743; *1920*.

132. Sur deux homologues du sulfure d'éthylène : le thiopropane et le thiobutane 1.2 (avec M. P. JAFFEUX). — *C. R.*, **172**, 158-160; *1921*; — *Bull.* [4], **29**, 127*, 136-142; *1921*. Voir aussi *Ass. fr. Av. Sciences*, congrès de Strasbourg de 1920, p. 120.

133. Sur quelques cas d'isomérie dans les complexes de l'iridium. *Assoc. franç. pour l'Avanc. des Sciences*. Communication faite au congrès de Strasbourg de 1920, p. 118.
Sur quelques complexes de l'iridium. — Conférence faite au laboratoire de M. HALLER. — *Rev. gén. des Sciences pures et appliquées*, 32e année, p. 607-615; *1921*. — *Les actualités de chimie contemporaine*, vol. n° 1, p. 291-323; *1922*.

134. Sur les racémiques actifs. — *C. R.*, **172**, p. 1049-1052; *1921*. — *Bull. Soc. chim.* [4], **29**, 357*, 656-669; *1921*.

135. Recherches sur le sulfure d'éthyle ββ-dichloré (avec MM. P. FLEURY et VILLE). — *C. R.*, **172**, 1238-1240; *1921*. — *Bull.* [4], **29**, 539-545; *1921*.

136. Action de quelques dérivés halogénés acycliques sur l'hexaméthylènetétramine (avec Mme P. JAFFEUX). — *Bull.* [4], **29**, 1055*; *1921*; **31**, 108-112; *1922*.

137. Recherches sur les sels de cuivre des acides aminosulfoniques (avec M. R. DEMARS). — *Bull. Sc. Pharmacol.*, **29**, 14-20; *1922*.

138. Sur l'autoxydation des composés sulfurés organiques. — *C. R.*, **174**, 1291-1293; *1922*. — *Bull.* [4], **31**, 534*, 762-789; *1922*. — *Bull. de la Société chimique de Belgique*, **33**, 339-365; *1924* (conférence faite le 18 mai 1924, devant la Soc. chim. de Belgique).

139. Sur les irido-dipyridino-tétrachlorures $Ir(C^5H^5N)^2 Cl^4M$. — *C. R.*, **175**, 1075-1077; *1922*; *Bull.* [4], **33**, 31*, *1923*.

140. Sur les tétrachlorures iridiques dipyridinés. Configuration des deux séries d'irido-dipyridino-tétrachlorures. — *C. R.*, **175**, 1211-1213; *1922*; *Bull.* [4], **33**, 31*, *1923*.

141. Sur les irido-dichloro-dioxalates cis et trans. Dédoublement optique du sel de potassium cis. — *C. R.*, **175**, 1408-1411, *1922*; *Bull.* [4], **33**, 156*; *1923*.

142. Irido-dipyridino-dioxalate de potassium. — *C. R.*, **176**, 445-448; *1923*; *Bull.* [4], **33**, 256*; *1923*.

143. Recherches sur quelques dérivés dipyridinés de l'iridium. Mémoire développant les quatre notes précédentes. — *Ann. Chimie* [9], **19**, 5-31; 145-179; *1923*.

144. Action des amines secondaires sur les chlorures d'acides alcoyl-sulfuriques (avec M. R. Demars). — *Bull. Sc. Ph.*, **30**, 577-579; *1923*; *Bull.* [4], **37**, 56*; *1925*.

145. Recherches sur les sulfures d'éthylène 1.2 (avec M. S. Eschenbrenner). — *Bull.* [4], **33**, 689*, 703-711; *1923*.

146. Recherches sur les chlorosulfures de carbone; décomposition en présence de fer (avec M. J. Giron). — *Bull.* [4], **33**, 1736*, 1785-1792; *1923*.

147. Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales (avec M. Léonardon). — *Bull. Sc. Ph.*, **31**, 193-202; *1924*. — *Ann. Inst. Hydrol. et Climatol.*, **3**, 1-24; *1925*.

148. Autoxydation de l'aldéhyde crotonique. Préparation de l'acide crotonique (avec Mlle Alice Duchesne). — *Bull.* [4], **35**, 1079*, 1311-1317; *1924*.

149. Sur une nouvelle forme de fenchonoxime. Caractérisation de la fenchone en présence de camphre. — *C. R.*, **178**, 1721-1723; *1924*. — *Bull.* [4], **35**, 675*, 1330-1335; *1924*.

150. Sur l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont. — *C. R.*, **178**, 2087-2089; *1924*.

151. Sur les transformations des pinènes par les acides. — *C. R.*, **179**, 175-178; *1924*.
   Sur l'origine du fenchol dans la réaction de Bouchardat et Lafont. — Mémoire détaillé relatif aux deux notes précédentes. — *Bull.* [4], **35**, 839*, 925*, 1463-1492; *1924*.

152. Relations de structure entre les pinènes et les terpinéols ou les limonènes qui en dérivent. — *C. R.*, **179**, 980-982; *1924*. — *Bull.* [4], **35**, 1655-1658; *1924*; **37**, 49*; *1925*.

153. Nouvelles recherches sur les essences de criste-marine de diverses régions de la France (avec M. A. Longuet). — *Bull.* [4], **37**, 723-726; *1925*.

PUBLICATIONS DIVERSES

Sur une méthode de séparation des méthylamines par l'aldéhyde formique; thèse pour le diplôme de pharmacien de 1re classe 50 pages in-4°. — GAUTHIER-VILLARS et fils, Paris, 1896.

Amines et amides dérivés des aldéhydes; thèse pour le grade de docteur ès-sciences. 172 pages in-8°. — GAUTHIER-VILLARS et fils, Paris, *1898*.

Composés endothermiques et exothermiques; thèse pour le concours d'agrégation de l'Ecole de Pharmacie de Paris en 1899. 112 p. gr. in-8°. — P. BRODARD, à Coulommiers, *1899*.

Carbures métalliques; thèse pour le concours d'agrégation de l'Ecole de Pharmacie de Paris en 1904. 179 p. gr. in-8°. — JOANIN et Cie, Paris, *1904*.

Cours de chimie organique. Publié en collaboration avec M. ARMAND GAUTIER, membre de l'Institut. 800 pages gr. in-8°. — MASSON et Cie, Paris, *1906*.

Articles pour le dictionnaire de Wurtz. — J'ai écrit les articles suivants :

Acide hydraziacétique; hydrazidines; hydrazinoacétaldéhyde; acides hydrazido-acétique, -benzoïque, -benzylacétique; hydrazidocaféine; acides hydrazido-cinnamique, -hydrocinnamique, -isobutyrique, -propionique, -salicylique, -valérique.

Hydrazines et Hydrazides. — Cet article de 160 pages grand format sur deux colonnes constitue avec les précédents et les quatre suivants une *monographie* des plus étendues *de l'hydrazine et de ses dérivés.*

Acides hydrazinobutyrique, -hydraziphénylacétique, -propionique; acide hydrazopropionique.

Isomérie des composés inorganiques.

Mélam et mélem; mélamine; mélaniline; mellogène; mellon, mellonhydrique (acide); méthylcyanamides.

Osazones; oxaméthane; oxamide; oxamidoacétique (acide); oxamidodiacétique (acide); oxamido-β-propionique (acide); oxamique (acide); oxanilide; oxanilique (acide); oximidoacétylacétique (acide); oximidobenzylidène-acétylacétique (acide); oximidopropionylacétique (acide).

Phénylène-guanidine; Phénylhydrazino-acides. Roshydrazine.

Séléniocyanates; semicarbazones; semioxamaxide; scopolamine et ecopoline.

Tétracarbazone; thiamméline; thiocarbaziniques (acides); thiocarbamiques (acides); thiocarbimides; thiocyanates; thiouramile. Tropane et tropène; tropilène; tropilidène et hydrotropilidène; tropéine; tropigénine; tropine; tropine (méta-); tropine (pseudo-); tropinique (acide); tropinone; tropylamines.

Uramile; uramidoxine; uréthanes. Xanthogéniques (acides).

Revues et questions d'actualité dans le « Bulletin des Sciences Pharmacologiques ». — Outre un grand nombre d'analyses de mémoires français, ou étrangers et d'ouvrages présentés au lecteur, on peut citer les articles suivants.

Revue annuelle de chimie organique (**1**, 63-73 ; *1899*).

L'aluminothermie ; récentes applications de l'aluminium à la préparation des métaux et de leurs alliages (**1**, 125-128 ; *1900*).

Revue annuelle de chimie minérale (**1**, 228-237 ; *1900*).

Sur la transmutation du phosphore en arsenic (**1**, 342-347 ; *1900* ; **3**, 25-26, *1901*).

Sur la synthèse totale de l'atropine, de l'atropamine, de la belladonine et de la cocaine racémique (**3**, 369-375 ; *1901*).

Sur le strontium et le baryum (**5**, 157-158 ; *1902*).

Isomérie dans les composés inorganiques (**14**, 75-93 ; *1907*).

L'aldéhyde formique gazeux, liquide, solide et dissous (**16**, 146-160 ; *1909*).

Sur les altérations des solutions aqueuses étendues de sublimé (**19**, 610-622 ; *1912*).

Leçon inaugurale, **20**, 173-184 ; *1913*.

Sur la vente des stupéfiants, **26**, 244 ; *1919* ; **27**, 193 ; *1920* ; p. professionnelle). — Les prête-noms, **29**, 145 ; *1922*.

Dans la « **Revue Scientifique** » (Revue rose), publiée sous la direction de M. Moureu, membre de l'Institut.

Nécrologie de Mendeleff (5ᵉ série, **7**, 585-588 ; *1907*).

Nécrologie de Menschoutkine (5ᵉ série, **8**, 177-178 ; **1907**).

L'état dissimulé en chimie minérale (5ᵉ série, **10**, 520-523 ; *1908*).

Constitutions et notations des composés minéraux présentant l'état dissimulé (5ᵉ série, p. 769-775, numéro du 18 juin ; p. 801-806, numéro du 25 juin *1910*).

Dans le Bulletin de la Société chimique de France, **37**, p. 167-236 ; *1925*.

La théorie du carbone asymétrique. Conférence faite devant la Société chimique de France, le 22 décembre 1924, à l'occasion du cinquantenaire de cette théorie.

BIOGRAPHIES

Leidié (Émile). Article nécrologique. *Bull. Sc. Pharmacol.*, **8**, 254-257 ; *1903*.

Jungfleisch (Émile). Notice biographique suivie de la liste de ses travaux. *Bull. Sc. Pharmacol.*, **23**, 338-358 ; *1916*.

Lafont (Justin). Notice biographique suivie de la liste de ses travaux. *Bull. Sc. Pharmacol.*, **24**, 316-322 ; *1917*.

Tanret (Charles). Notice biographique suivie de la liste de ses travaux. *Bull. Sc. Pharmacol.*, **25**, 39-59 ; *1918*.

Bouchardat (Gustave). Notice biographique suivie de la liste de ses travaux. *Bull. Sc. Pharmacol.*, **25**, 227-245 ; *1919*. — *Bull.* [4], **25**, 522-541 ; *1919*.

Haller (Albin). — Notice nécrologique. *Bull. Sc. Pharmacol.*, **32**, 347-351 ; *1925*.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX

CHIMIE MINÉRALE

I. — SUR LES SELS COMPLEXES

RECHERCHES SUR LE PLATINE (1)

Action de l'acide sulfurique sur le platine en présence ou non de sulfate d'ammonium [4, 72, 73, 74]. Produits de l'attaque du platine par l'acide sulfurique [91].

La dissolution du platine par l'acide sulfurique était, avant mes recherches, un phénomène douteux, nié par les uns, affirmé par les autres, corrélatif de la présence d'impuretés, suivant d'autres encore. Certains faits, observés à diverses reprises lors de dosages d'azote par la méthode de Kjeldahl (ébullition avec l'acide sulfurique), m'ont conduit à entreprendre des expériences définitives sur la question.

Tout d'abord, j'avais constaté en 1895 qu'il y avait des pertes d'azote lorsque l'on utilisait la méthode de Kjeldahl pour doser l'azote des chloroplatinates. Poussant plus avant la discussion de cette observation, je constatai en 1903 que le platine seul, en mousse ou en lames, introduit dans l'acide, provoquait également ces pertes. Tout se passe comme s'il y avait combustion de l'ammoniaque par une partie de l'oxygène de l'acide sulfurique; la réaction est quantitativement la suivante :

$$SO^4(NH^4)^2 + 2SO^4H^2 = N^2 + 3SO^2 + 6H^2O.$$

(1) Les chiffres entre crochets [], dans un titre, indiquent les numéros de la liste chronologique des mémoires se rapportant au sujet traité.

En réalité, le platine joue un rôle d'intermède catalytique dont l'action peut être scindée expérimentalement en deux temps : 1° attaque du platine par l'acide avec formation de composés sulfuriques ; 2° décomposition de ces composés par le sulfate d'ammonium avec régénération du platine. On a, par exemple :

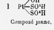
$$7SO^4H^2 + 2Pt = 2Pt(SO^4H)^2OH + 3SO^2 + 4H^2O \quad (a)$$
$$2Pt(SO^4H)^2OH + SO^4(NH^4)^2 = 2Pt + N^2 + 5SO^4H^2 + 2H^2O. \quad (b)$$

Le rôle attribué à la dissolution temporaire du platine est confirmé par l'inactivité de l'or et de l'iridium que l'acide sulfurique bouillant n'attaque pas. Au contraire, rien n'est plus aisé à constater que l'attaque du platine. Il suffit d'un quart d'heure d'ébullition de 10 grammes de mousse de platine avec 50 cm³ d'acide sulfurique pour que le liquide se teinte fortement en jaune. Un décimètre carré de surface polie d'une lame de platine de 10 à 20 μ d'épaisseur perd en une heure 0 gr. 01 environ de métal dans l'acide bouillant et jusqu'à 0 gr. 12, si l'acide est additionné de 2/5 de son poids de sulfate de potassium. Le sulfate d'ammonium, en raison de la précipitation de métal qu'il occasionne, annule ou retarde ces effets, suivant sa quantité ou la température. Le fait avait été signalé déjà par Scheurer-Kestner pour les alambics utilisés pour la concentration de l'acide sulfurique ; mes expériences en donnent l'explication.

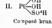
Peu de temps après ma publication, M. Quennessen vérifia à son tour, avec quelques variantes, la réalité de la dissolution du platine. Ayant opéré dans des tubes scellés vides ou remplis d'oxygène, il obtint, surtout dans les tubes sans oxygène, des attaques bien plus faibles que les miennes ; il montra encore que l'attaque était d'autant plus forte que l'acide était moins hydraté.

Tous les faits exposés par M. Quennessen, loin de contredire mes expériences, les confirment ; ils s'expliquent facilement si l'on considère que la dissolution du platine suivant l'équation (a) est une réaction réversible ; j'ai démontré les diverses conséquences de cette réversibilité.

On peut dissoudre 20 gr. et plus de platine dans un litre d'acide sulfurique bouillant, si l'on chauffe assez longtemps. Des solutions brunes ainsi obtenues, on peut extraire deux combinaisons cristallisées, à acide sulfurique dissimulé, dérivées du *platine trivalent* ; l'une, jaune, est l'acide sesquioxyplatisulfurique (I) de M. Blondel ; l'autre (II), rouge brun, nouvelle, contient moitié moins d'acide sulfurique.



Composé jaune.



Composé brun.

RECHERCHES SUR L'IRIDIUM

1. Attaque du platine iridié par l'acide sulfurique. Nouvelle réaction analytique de l'iridium [74].

Si on soumet à l'attaque sulfurique des lames de platine iridié à 10 °/₀, la dissolution est d'abord beaucoup plus lente qu'avec le platine, mais la différence s'atténue après une dizaine d'heures. L'attaque est plus rapide si l'acide est chargé de sulfate de potassium qui élève le point d'ébullition.

L'iridium est dissous avec le platine : on le démontre en précipitant celui-ci par addition de sulfate d'ammonium au liquide décanté et faisant bouillir de nouveau : il reste une liqueur déjà nettement verte, pour une teneur de 1/2.000 d'iridium. Si on ajoute un peu d'acide nitrique et porte à l'ébullition, la teinte verte fait place à une teinte d'un beau violet qui s'accentue notablement par refroidissement et persiste indéfiniment en solution sulfurique, mais disparait par addition d'eau. Cette même teinte violette s'obtient avec n'importe quelle combinaison iridiée que l'on chauffe avec l'acide sulfurique concentré jusqu'à fumées blanches, puis qu'on additionne d'acide nitrique. C'est une réaction assez sensible de l'iridium. Le ruthénium donne une coloration plus faible accompagnée d'une odeur de peroxyde et d'une coloration violette de la partie supérieure du tube d'essai.

On obtient la teinte verte avec une grande intensité en faisant bouillir les chloro-sels d'ammonium avec l'acide sulfurique. Elle est due aux sels complexes dont il est question plus loin.

2. Chlorures d'iridium. Chlorures condensés [105, 117, 121] (1).

On croyait connaître un chlorure iridique Cl^4Ir, un chlorure irideux hydraté $Cl^3Ir, 4H^2O$, un chlorure irideux anhydre de Claus et un autre de Leidié. La plupart des travaux relatifs à ces substances étaient incomplets ou inexacts.

Le composé désigné ou vendu sous le nom de tétrachlorure d'iridium Cl^4Ir est en réalité de l'acide chloro-iridique plus ou moins altéré. Moyennant des précautions convenables, cet acide peut s'obtenir pur et cristallisé; sa composition $IrCl^6H^2 + 6H^2O$ correspond à celle de l'acide

(1) Chloro iridite = irido-hexachlorure; chloro-iridate = iridi-hexachlorure, etc.

chloroplatinique; comme ce dernier, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qu'il colore en rouge brun. Chauffé, il ne peut fournir Cl^4Ir; il perd progressivement de l'eau, du chlore, de l'acide chlorhydrique en devenant de plus en plus lentement soluble, avec des colorations tournant au bleu.

Claus avait indiqué que la dissolution d'oxyde bleu d'iridium dans l'acide chlorhydrique, réduite par l'hydrogène sulfuré, donnait un trichlorure, dont on a dit qu'il était cristallisé et de formule $Cl^3Ir, 4H^2O$ (ce que Claus ne dit nullement). Cette composition n'existe pas; si l'on cherche à préparer un chlorure dissous de celte façon ou par réduction de $IrCl^6H^2$, on n'arrive qu'à des produits de composition variable Cl^3Ir, mClH, nH²O avec $m < 1$, qui se présentent en masses amorphes jaunâtres, très hygroscopiques; chauffés jusqu'à 200°, ils perdent de l'eau, du gaz chlorhydrique et deviennent de plus en plus lentement solubles; si on les chauffe dans le gaz chlorhydrique, jusqu'à 500°, ils tendent progressivement vers la formule Cl^3Ir, mais on n'a pas le droit de les identifier à ce chlorure, car ils conservent jusqu'à 500° une certaine hygroscopicité et leur solubilité dans l'eau, après un temps suffisant de contact.

Ces produits dérivent du type initial par perte d'eau, puis de quantités de plus en plus fortes d'acide chlorhydrique. On peut se les imaginer comme des chlorures condensés :

$$\begin{matrix} HCl \\ HO \end{matrix} > IrCl^2 ::: IrCl^3 \ldots (IrCl^3)^{2x} \ldots IrCl^3 ::: IrCl^3 \ldots ClH.$$

En éliminant au bout gauche H^2O et au bout droit ClH, on fermerait la chaîne et obtiendrait le chlorure anhydre Cl^3Ir qui serait ainsi un corps fortement condensé (comparable aux oxydes condensés).

Claus avait décrit aussi un soi-disant chlorure anhydre, obtenu en chauffant les chloro-iridites avec de l'acide sulfurique concentré. En réalité, suivant la température (175 à 350°) et la durée de l'expérience, la composition de la poudre jaune formée varie entre de larges limites, par exemple, de :

$$IrCl^3(HCl)^{0,54}(SO^4H^2)^{0,01}(H^2O)^{1,7} \quad à \quad IrCl^{2,37}(OH)^{0,63}(SO^4H^2)^{0,44}(H^2O)^{0,25}.$$

Cette poudre soumise à l'action du gaz chlorhydrique de 200 à 500° se rapproche de plus en plus de la formule Cl^3Ir en donnant lieu aux mêmes remarques que précédemment. A 600° seulement, on arrive à une substance non hygroscopique et insoluble qui est un mélange de véritable chlorure irideux anhydre et d'un peu de métal.

Leidié avait décrit un chlorure anhydre obtenu en faisant passer du

chlore au dessous de 500° sur du chloroiridate d'ammonium; ce chlorure avait une couleur vert noirâtre. En réalité, la réaction donne naissance à un chlorure $Cl^{3+x}Ir$ (avec x petit) de couleur foncée, et c'est seulement vers 600° qu'on obtient un produit de couleur marron clair formée exclusivement de chlorure irideux, non hygroscopique, ne réagissant plus avec l'iodure de potassium (qui décèle le chlore en plus de Cl^3). Là encore, le chlorure anhydre semble l'aboutissement de condensations progressives.

3. Chlorosels d'iridium [82, 90, 118, 121].

La plupart des chlorosels d'iridium ayant été mal décrits, sans doute à cause des variations considérables de leur couleur qui dépend de la grosseur des cristaux, j'ai donné une description plus exacte de leurs différents aspects. Pour être le plus complet possible, j'ai préparé d'abord tous les sels alcalins, de potassium, de rubidium, de cæsium, d'ammonium, de lithium et de sodium, tant dans la série iridique (type $IrCl^6M^2$, soit Cl^4Ir, $2ClM$) que dans la série irideuse (type $IrCl^6M^3$, soit Cl^3Ir, $3ClM$). Au cours de cette étude, j'ai fait connaître une quinzaine de sels, parmi lesquels une nouvelle série de chlorosels irideux, les *irido-aquo-pentachlorures dimétalliques* $Ir(H^2O)Cl^5M^2$, qui procèdent des irido-hexachlorures trimétalliques $IrCl^6M^3$, suivant la réaction réversible :

$$IrCl^6M^3 + H^2O \rightleftarrows Ir(H^2O)Cl^5M^2 + ClM.$$

Les chlorosels de lithium et de sodium ne subissent pas cette hydrolyse; si l'on met en présence du chlorure irideux et deux molécules de chlorure de lithium ou de sodium, c'est le sel du type $IrCl^6M^3$ qui prend naissance, une partie du chlorure irideux restant libre.

J'ai fait syncristalliser les sels de lithium et de sodium; il semble qu'entre $IrCl^6NaLi^2$ et $IrCl^6Na^2Li$, il y ait une forme hexagonale un peu différente de celle des sels trisodiques ou trilithiques (qui sont rhomboédriques).

J'ai préparé également les chlorosels iridiés d'argent et de thallium Les seconds n'étaient pas connus, l'irido chlorure d'argent l'était mal; enfin, la formation d'un beau précipité bleu indigo, disparaissant pour laisser place au chlorosel d'argent $IrCl^6Ag^3$, dans les circonstances où l'iridi-hexachlorure d'argent $IrCl^6Ag^2$ aurait dû se former (action de $2NO^3Ag$ sur $IrCl^6Na^2$, par exemple) avait donné lieu à des interprétations fort embrouillées et erronées de la part de Claus. La réalité, comme je

l'ai montré, est bien simple : c'est que l'iridi-hexachlorure d'argent est bleu, mais instable ; il se transforme suivant l'équation :

$$3 IrCl^6Ag^2 + H^2O = 2 IrCl^6Ag^3 + IrCl^6H^2 + O.$$

La couleur bleue de l'iridi-hexachlorure d'argent opposée à la couleur rouge brun des iridi-hexachlorures alcalins n'a rien de surprenant, puisque l'iridi-pyridino-pentachlorure d'argent dont il est question plus bas et qui a pu être analysé est violet foncé, alors que les sels alcalins correspondants sont rouges. Enfin l'iridi-hexachlorure de thallium, stable, est bleu vert.

4. Irido-pyridino-pentachlorures et iridi-pyridino-pentachlorures (Pyridino-pentachloro-iridites et Pyridino-pentachloro-iridates) [103, 104].

Ayant constaté que la pyridine se substitue avec la plus grande facilité à l'eau des iridodisulfates dont il est question ci-après, j'ai pensé qu'elle pouvait aussi se substituer à l'eau des aquo-pentachloro-sels $Ir(H^2O)Cl^5M^2$. En fait, cette substitution se produit lentement à la température ordinaire. en quelques instants à 100°, et elle engendre principalement les *irido-pyridino-pentachlorures* attendus $Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2$. On obtient les mêmes sels avec les irido-hexachlorures, de sorte que les irido-pyridino-pentachlorures ont deux modes de formations réels :

$$Ir(H^2O)Cl^5M^2 + C^5H^5N = Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2 + H^2O$$
$$IrCl^6M^3 + C^5H^5N = Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2 + ClM.$$

J'ai préparé et décrit les propriétés des pyridino-pentachloro-iridites de potassium, d'ammonium, de sodium, de thallium, de plomb, de mercurosum, d'argent et d'argent-ammonium.

Les oxydants les transforment en iridi-pyridino-pentachlorures $Ir(C^5H^5N)Cl^5M$.

$$Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2 + Cl = Ir(C^5H^5N)Cl^5M + ClM.$$

La couleur jaune de l'iridosel passe au rose encore visible à 1/100.000. J'ai préparé les iridi-pyridino-pentachlorures de potassium, de rubidium, de cæsium, d'ammonium, de sodium, de pyridine, d'argent et de thallium ; les six premiers sont rouge foncé ou noir, les deux derniers sont violet foncé.

Des expériences appropriées ont montré combien la pyridine était solidement retenue dans tous ces sels pyridinés ; ce sont des complexes parfaits.

Le type des irido-pyridino-pentachlorures n'avait encore été rencontré dans aucun complexe.

3. Dédoublement optique des iridotrioxalates [119] et irido-dichloro-dioxalates [141]. — Dipyridino-tétrachloro-iridites, leur stéréoisomérie. Chlorures iridiques dipyridinés [133, 139, 140, 141, 142, 143].

Si, au lieu de faire réagir la pyridine sur les chloro-iridites pendant quelques instants comme lorsqu'on prépare les irido-pyridino-pentachlorures $Ir(C^5H^5N)Cl^5M^2$, on chauffe pendant une heure à 100°, on passe aux dérivés dipyridinés, les dipyridino-tétrachloro-iridites ou irido-dipyridino-tétrachlorures $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4M$.

Conformément aux possibilités qui découlent des théories de Werner, on obtient deux séries de dipyridino-tétrachloro-iridites; les uns sont rouges, les autres orangés; mais on ne sait pas à quelle configuration, cis ou trans, se rattachent les uns ou les autres. Voici les résultats des expériences entreprises à ce sujet :

Il existe un irido-tétrachloro-oxalate de potassium $Ir(C^2O^4)Cl^4K^3$ décrit par Duffour; dans ce sel les deux places occupées par le radical (C^2O^4) sont contiguës, par hypothèse; si donc, par action de la pyridine, on remplaçait le C^2O^4 par deux molécules de pyridine, on obtiendrait un sel $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4K$ cis et on saurait à laquelle des deux combinaisons, rouge ou orangée, elle s'identifie. Malheureusement, l'expérience conduit au remplacement d'un atome de chlore, sans que le radical oxalique soit touché; on obtient la combinaison $Ir(C^5H^5N)(C^2O^4)Cl^3K^2$. Je me suis alors adressé à une autre combinaison décrite par MM. Vèzes et Duffour, l'irido-dichloro-dioxalate de potassium $Ir(C^2O^4)^2Cl^2K^3$. Mais cette combinaison est elle-même susceptible d'exister sous les formes cis (deux Cl contigus) ou trans (les deux Cl en opposition). Celle dont les deux Cl sont en cis doit être dédoublable en isomères optiques. J'ai constaté que la combinaison décrite par MM. Vèzes et Duffour est la dédoublable, soit la cis. Par l'action de la pyridine, elle donne une combinaison $Ir(C^5H^5N)^2(C^2O^4)^2K$, résultant de la substitution de deux ClK par deux C^5H^5N.

Avant ce travail, j'avais d'ailleurs dédoublé les iridotrioxalates qui, eux, ne peuvent exister que sous des formes énantiomorphes. Ce dédoublement, comme le précédent, se fait par l'intermédiaire des sels de strychnine avec cette différence qu'ici c'est le sel de strychnine correspondant à l'ion complexe dextrogyre qui est le moins soluble, tandis que c'est l'inverse pour l'ion irido-dichloro-dioxalique. L'iridotrioxalate de potassium $Ir(C^2O^4)^3K^3$ chauffé avec de la pyridine donne la même combinaison $Ir(C^5H^5N)^2(C^2O^4)^2K$ que l'irido-dichloro-dioxalate cis. On aurait donc été porté à conclure que ce dipyridino-dioxalate fût le corps à structure dissymétrique. Contre toute attente, il fut trouvé indédoublable, ce qui conduit à le considérer comme le dérivé symétrique (avec

les pyridines en trans). Comme l'irido-dipyridino-dioxalate est transformable en sels rouges, ceux-ci ont donc leur pyridine en trans. La pyridine n'est pas nécessairement à la place des groupements qu'elle remplace apparemment. Comme les iridotrioxalates se racémisent en présence de l'eau à chaud, les groupes oxaliques sont donc mobiles et, partant, la pyridine pourra se situer dans des positions qui ne sont pas en corrélation immédiate avec la structure primitive, d'autant mieux que c'est par heures à 130° qu'il faut compter le temps nécessaire à ces substitutions.

J'ai démontré encore cette mobilité en transformant l'irido-dichlorodioxalate de MM. Vèzes et Duffour en un isomère magnifiquement cristallisé qui, lui, est indédoublable par la strychnine. Or, cet isomère donne par la pyridine le même irido-dipyridino-dioxalate de potassium que son isomère ou que l'irido-trioxalate.

Une multitude de corps accessoires ont été préparés au cours de ces recherches. Par exemple, les sels alcalins de chacune des séries traités par les oxydants donnent deux irido-dipyridino-tétrachlorures isomères :

$$Ir(C^5H^5N)^2Cl^4K + 1/2\,Cl^2 = ClK + Ir(C^5H^5N)^2Cl^4.$$

Chacun de ceux-ci a ses réactions particulières vis-à-vis de l'ammoniaque, etc. ; en particulier, l'un d'eux, le cis, celui qui est issu des sels orangés est comparable à un halogène de force intermédiaire entre celle du chlore et du brome, et l'autre, le trans, issu des sels rouges est comparable à un halogène intermédiaire entre le brome et l'iode. Ce qui permet une expérience bien curieuse : l'iridi-dipyridino-tétrachlorure cis décompose un irido-dipyridino-tétrachlorure alcalin trans en en libérant l'iridi-dipyridino-tétrachlorure trans et en se transformant lui-même en irido-dipyridino-tétrachlorure alcalin cis (orangé).

Aux preuves données plus haut pour la détermination de la configuration des isomères cis et trans dipyridinés, j'ai encore ajouté celle tirée de leurs transformations en tripyridinés $Ir(C^5H^5N)^3Cl^3$, substances non électrolytes, et surtout, une autre preuve tirée de la syncristallisation du chlorure iridique dipyridiné avec la combinaison platinée correspondante, comme cela ressort des faits suivants.

Le chlorure iridique dipyridiné $Ir(C^5H^5N)^2Cl^4$ issu des sels orangés, auquel la configuration cis est supposée, possède en lumière polarisée, un dichroïsme remarquable, vert dans un sens, violet-rose dans l'autre ; si on le fait syncristalliser avec la combinaison platinique $Pt(C^5H^5N)^2Cl^4$ connue sous le nom de chloroplatinate modifié d'Anderson, à laquelle les travaux antérieurs de Joergensen et Werner font attribuer à la configuration cis, on constate que, sans exception, tous les cristaux possèdent le dichroïsme du complexe iridique.

Ceci s'explique tout naturellement en admettant que les configura-

tions des deux substances syncristallisées sont semblables et qu'ainsi les sels orangés sont bien les dérivés cis. Si l'on additionne le complexe platinique de chlorure iridique issu des sels rouges, les deux complexes cristallisent isolément : le dérivé platinique conserve sa couleur jaune sans dichroïsme et le dérivé iridique se voit, disséminé à côté, en petits grains violets.

L'ensemble de mes recherches sur les complexes pyridinés (mono et di-) a été résumé dans une conférence faite au laboratoire de M. Haller, surtout en vue d'exposer la théorie des complexes parfaits, telle que l'entend Werner. En fait, dans cette conférence, j'ai examiné la plupart des cas que l'on rencontre dans ce genre d'études, et ces cas ont été personnellement vécus.

6. Iridodisulfates et pyridino-iridodisulfates [85, 89, 101, 115].

Lorsque l'on fait bouillir une solution de chloroiridite di- ou triammonique avec de l'acide sulfurique concentré, on voit se séparer la poudre jaune dont il a été parlé plus haut et que Claus croyait être le chlorure anhydre Cl^3Ir ; mais en poursuivant l'ébullition, cette poudre se dissout lentement en colorant l'acide en vert. Si l'on dilue alors l'acide sulfurique de deux volumes d'eau, on recueille des cristaux qui constituent un mélange de sels ammoniacaux d'un acide que j'ai appelé *acide iridodisulfurique*, parce qu'il contient deux groupements sulfuriques par atome d'iridium. L'eau mère contient un sel brun verdâtre, précipitable par l'alcool, qui peut s'obtenir également cristallisé ; c'est, comme le premier, un sel à *acide sulfurique fortement dissimulé* dont la formule n'est pas encore établie.

Avec les iridodisulfates ammoniacaux, on prépare d'autres iridodisulfates métalliques. La composition exacte de ces sels m'a fort préoccupé, en raison des rapports inusités existant entre l'iridium et le métal banal : sodium, potassium, baryum ou autre. On trouve, en effet, pour un atome d'iridium, 2/3, 4/3, 5/3, 6/3, 7/3 d'atome du métal commun.

Les iridodisulfates métalliques formés en liqueur moyennement acide ont le rapport Ir : $M^{4/3}$; ce sont des sels fort bien cristallisés de couleur noire ou vert foncé à l'état solide, colorant l'eau en un vert magnifique. Les sels à $M^{2/3}$, $M^{5/3}$, M^2 et leurs solutions sont également verts, mais si on ajoute un excès d'alcali aux solutions vertes, elles virent au brun rosé et l'on passe aux sels $M^{7/3}$ de couleur brun rosé à l'état solide.

Ces faits, ainsi que les données analytiques, m'avaient permis de supposer, dans une première approximation, que les sels verts dérivaient d'un acide bibasique de formule I dont l'hydrogène acide aurait été remplacé plus ou moins complètement par des métaux ou

de l'ammonium, tandis que les sels brun rosé dérivaient d'un acide tribasique de formule II, dont 7/3 d'hydrogène seulement eussent été remplaçables ; le passage des premiers aux seconds se faisant aisément sous l'influence d'un excés de base, celui des seconds aux premiers sous celle des acides :

$$\left[Ir \begin{matrix} (OH^2)OH \\ SO^4 - \\ SO^4 - \end{matrix} \right] \begin{matrix} \\ H \\ H \end{matrix} \underset{\text{acides}}{\overset{\text{bases}}{\rightleftarrows}} \left[Ir \begin{matrix} (OH)^2 - \\ (SO^4) - \\ (SO^4) - \end{matrix} \right] \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}$$

I. (Sels verts). II. (Sels bruns).

Le passage de la formule I à la formule II, et réciproquement, est doublement instructif : d'abord, il fait saisir que les formules wernériennes permettent plusieurs modes d'interprétation pour une composition donnée ; ensuite, la transformation invoquée d'une molécule H^2O en (HO)H constitue un véritable cas de *tautomérie minérale* ; je montrerai plus loin que ce cas n'est pas isolé.

On pourrait cependant penser que la formule II fût la seule vraie pour tous les sels, les sels verts étant alors des sels plus acides dans la formule II que dans la formule I ; mais la couleur diffère tellement entre les sels des deux séries qu'il est plus logique de supposer un complexe spécial à chacune d'elles. L'existence de *pyridino-iridodisulfates* dans lesquels la pyridine est substituée à l'eau des iridodisulfates exige d'ailleurs l'existence de la formule I, car une telle substitution est bien moins naturelle dans la formule II ; ces pyridino-iridodisulfates ne donnent pas de sels contenant plus de $M^{4/3}$. La pyridine y est énergiquement fixée. Il existe aussi des *sels ammoniés*, non encore étudiés.

Les formules que je viens de discuter se sont présentées comme interprétation des résultats analytiques concernant l'iridium, les métaux communs et l'acide sulfurique ; mais elles ne m'avaient jamais pleinement satisfait. Il m'a toujours semblé qu'il devait y avoir dans ces sels quelque disposition structurale déterminant rationnellement les singuliers rapports obtenus. En réalité, des analyses non publiées encore ont montré que les iridodisulfates contiennent dans leur radical 2 atomes d'azote pour 9 atomes d'iridium.

La structure suivante de l'acide iridodisulfurique ou toute autre équivalente

$$N \vdots \left[- (H^2O) - \overset{\overset{\displaystyle SO^4H}{|}}{Ir} - (SO^4H)^2 - \overset{\overset{\displaystyle (H^2O)OH}{|}}{Ir} - (SO^4H)^2 - \overset{\overset{\displaystyle SO^4H}{|}}{Ir} - (H^2O) - \right]^3 \vdots N.$$

permettrait d'expliquer les diverses acidités de cet acide. Cette formule représente l'agglomération en une seule de 9 molécules d'acide iridodisulfurique (formule I) dont 6 auraient leurs oxhydriles remplacés par 2 atomes d'azote équivalents. En particulier, par tautomérisation de $3(OH^2)OH$ en $3(OH)^2H$, on crée trois nouvelles fonctions acides faibles,

d'où le rapport M : Ir = 21/9 soit 7/3 observé réellement. On voit qu'on ne peut aller au delà, conformément aux expériences. Par contre, si les $9H^2O$ sont substitués par de la pyridine, il en résulte que les nouvelles fonctions ne peuvent plus se créer; l'acidité est même affaiblie au point que 12 seulement des H sont acides; il n'y a plus que des sels avec M : Ir = 4/3.

7. Sur le sulfate double d'iridium et de potassium $(SO^4)^3Ir^2 + 3SO^4K^2$[75].

Lecoq de Boisbaudran a indiqué la préparation d'un sel vert obtenu par action du bisulfate de potassium fondu sur les chloroiridites; j'ai préparé ce sel de nouveau pour constater si c'était, comme les iridodisulfates et les sels bruns, un complexe à acide sulfurique dissimulé; il en est bien ainsi.

Les sels obtenus par fusion au bisulfate sont plutôt bleus que verts; réduits, ils donnent des sels jaunes à acide sulfurique également dissimulé, lesquels, oxydés, engendrent des sels bleus à acide toujours dissimulé. Ces sels s'annoncent donc comme devant avoir une complexité non moins grande que celle des iridodisulfates.

Dans ma Note aux *Comptes rendus*, je me suis rallié à la formule donnée par Lecoq de Boisbaudran, mais depuis, j'ai observé que le sel obtenu, dont la composition globale est fort voisine de la formule $(SO^4)^3Ir^2 + 3SO^4K^2$, peut être scindé en deux fractions : l'une plus riche, l'autre moins riche en potassium; le tiers de l'iridium y est quadrivalent. Il y a là des expériences intéressantes à reprendre.

8. Sur la tautomérie minérale [115, 121].

La transformation d'une molécule d'eau en ses deux ions, hydroxyle et hydrogène acide, invoquée pour expliquer le passage des iridodisulfates verts aux iridodisulfates bruns, a été retrouvée dans d'autres combinaisons. Par exemple, les chlorures irideux hydratés de formule mal déterminée $IrCl^3$, mHCl, nH^2O donnent avec l'azotate d'argent des combinaisons de formule empirique

$$IrCl^3, mAgCl, pAgOH, n'H^2O,$$

contenant toujours plus d'argent que n'en comporte l'excès de chlore du composé après qu'on en a retranché ce qu'il faut pour $IrCl^3$. Cette particularité s'interprète aisément par tautomérisation des molécules d'eau en (OH)H acides et cette interprétation se trouve justifiée par le

fait que les aquo-pentachloro-iridites alcalins font la double décomposition avec le nitrate d'argent en donnant non pas les sels diargentiques correspondants, mais des sels triargentiques. On a :

$$\left[\mathrm{Ir}\begin{matrix}H^2O\\Cl^5\end{matrix}\right]K^2 + 3NO^3Ag = \left[\mathrm{Ir}\begin{matrix}OH\\Cl^5\end{matrix}\right]Ag^3 + 2NO^3K + NO^3H.$$

Aquopentachloro-iridite dipotassique. — Hydroxo-pentachloro-iridite triargentique.

Ici, l'eau se change entièrement en (OH)H.

M. Duffour a montré que, dans des conditions déterminées, l'acide irido-diaquo-dioxalique monoacide (I) engendrait des sels d'un acide irido-aquo-hydroxo-dioxalique diacide (II), puis d'un acide irido-dihydroxo-dioxalique triacide (III) dérivant les uns des autres, absolument par le même mécanisme que l'acide hydroxo-pentachloro-irideux triacide de l'acide aquo-pentachloro-irideux diacide.

$$\text{I.}\left[\mathrm{Ir}\begin{matrix}H^2O\\H^2O\\(C^2O^4)^2\end{matrix}\right]H \qquad \text{II.}\left[\mathrm{Ir}\begin{matrix}H^2O\\OH\\(C^2O^4)^2\end{matrix}\right]H^2 \qquad \text{III.}\left[\mathrm{Ir}\begin{matrix}(OH)^2\\(C^2O^4)^2\end{matrix}\right]H^3.$$

Ces résultats montrent qu'une composition donnée peut correspondre à plusieurs constitutions, se pliant d'ailleurs toutes aux théories de Werner.

Les recherches sur les dérivés de l'iridium sont fort longues et pénibles pour deux raisons principales : la première, c'est que les rendements ne sont jamais intégraux par suite de réactions parasites ou de pertes par solubilité ; la seconde, c'est que l'iridium coûte extrêmement cher, d'où des récupérations qui absorbent la majeure partie du temps. Mais je m'y suis attaché, car j'ai estimé qu'elles contribuent à démontrer la nécessité d'accepter des théories et des notations qui sont, pour l'étude des complexes, ce que la théorie et la notation atomiques ont été pour l'étude de la Chimie organique.

AZOTATE D'ARGENT AMMONIACAL [38]

(Avec Marcelin Berthelot).

L'emploi de l'azotate d'argent ammoniacal $NO^3Ag(NH^3)^2$ comme intermédiaire, dans l'étude des composés acétyléniques, nous a conduits à une étude de ce composé qui représente en réalité l'azotate d'une base ammoniée complexe stable, l'hydroxyde d'argentammonium $HO.Ag(NH^3)^2$. De nos déterminations, il résulte que la neutralisation de cet hydroxyde par l'acide azotique dégage $13^{Cal},2$. Cette base est donc un *alcali de force comparable à celle des alcalis les plus énergiques.*

Cette conclusion vient s'ajouter à celles que Berthelot avait déjà tirées de l'étude des complexes ammonioplatinés, ammoniomagnésiens, ainsi que des complexes acides formés par les cyanures et les chlorures métalliques; nous avons donné nous-mêmes encore un autre exemple à propos de la force de l'oxyde hypothétique d'argentacétyle $(C^2Ag^3)^2O$.

Accessoirement, nous avons noté que le caractère explosif de l'azotate d'argent-diammonium découlait des valeurs trouvées. La résolution de ce sel solide en eau gazeuse, azote et argent dégage en effet $87^{Cal},15$. Le caractère explosif de l'oxyde découlerait également de nos déterminations thermochimiques (on sait que l'argent fulminant est un composé de cet ordre).

II. — DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ACÉTYLÈNE

(En commun avec Marcelin Berthelot).

Lorsque l'acétylène, autrefois rare et coûteux, fut devenu un gaz facile à produire économiquement, le moment nous parut venu d'établir la théorie thermochimique des acétylures métalliques, qui ne sont au fond que des carbures métalliques ayant une relation directe avec l'acétylène, et d'en comparer les formules définitives avec la théorie proposée par Berthelot, un tiers de siècle auparavant; cette théorie assimilait, d'une part, l'acétylène et les acétylures, C^2H^2 et C^2M^2, à l'ammoniaque, NH^3, et aux azotures correspondants, NM^3, et, d'autre part, les dérivés des acétylures à ceux de l'ammonium : (C^2M^3) R correspondant à (NH^4) R, R étant un radical négatif simple ou composé. Aujourd'hui, on dirait que les acétylures ont tendance à former des complexes avec les sels métalliques correspondants.

A. COMBINAISONS ARGENTIQUES [39].

Nous avons choisi pour cette recherche l'examen des composés d'argent, parce que ce métal fournit des dérivés plus simples et plus stables que les métaux polyvalents.

Acétylure ou carbure d'argent, C^2Ag^2. — L'acétylure d'argent obtenu par l'action de l'acétylène sur l'azotate d'argent ammoniacal a

bien la formule C^2Ag^2 ; l'eau retenue d'abord se dissipe dès la température ordinaire, à l'air libre.

La chaleur de formation du carbure d'argent a été mesurée en déterminant la chaleur dégagée dans la réaction de formation avec de l'acétylène dissous et de l'azotate d'argent ammoniacal dissous. On trouve :

$$C^2H^2_{diss.} + 2(NO^3Ag.2NH^3)_{diss.} = C^2Ag^2_{pptô} + 2NO^3.NH^4_{diss.} + 2NH^3_{diss.} \dots \quad +15^{Cal},55$$
$$C^2_{diam.} + Ag^2_{sol.} = C^2Ag^2_{pptô} \dots \quad -87^{Cal},15$$

La propriété éminemment explosive de ce corps est certainement liée à son énorme endothermicité. D'après les chaleurs spécifiques, la température s'élèverait vers 4.000°.

L'eau est sans action sur le carbure d'argent ; c'est au contraire l'acétyléne qui change l'oxyde d'argent en carbure :

$$C^2H^2_{gaz\ ou\ diss.} + Ag^2O_{sol.} = C^2Ag^2_{sol.} + H^2O_{gaz\ ou\ liq.} \dots \quad +22^{Cal},25 \text{ à } 32^{Cal},95$$

Les acides agissent différemment, et conformément aux prévisions déduites des nombres précédents, suivant que ce sont des hydracides ou des oxacides. Tous les hydracides gazeux ou étendus attaquent le carbure d'argent ; mais les acides azotique ou sulfurique étendus sont sans action, ce qui est encore conforme aux faits. Au contraire, c'est l'acétylène qui chasse ces acides de leurs sels d'argent, avec toutefois la complication que le carbure formé est capable de s'unir au sel non encore précipité.

L'acide azotique gazeux devrait attaquer l'acétylure d'argent, mais l'expérience ne serait vraisemblablement pas réalisable sans être accompagnée d'oxydation et d'explosion. En chauffant le carbure d'argent humide ou l'azotate d'argentacétyle avec son volume d'acide nitrique bouillant, nous avons constaté la formation de cyanure d'argent pur, dont l'origine est conforme à la production bien connue de l'acide cyanhydrique dans le cours des oxydations des matières hydrocarbonées par l'acide azotique.

Quelques sels exercent sur l'acétylure d'argent des effets remarquables conformes aux calculs thermochimiques. L'iodure de potassium est décomposé avec mise en liberté d'alcali et dégagement d'acétylène gazeux, suivant une réaction réversible ; à chaud, ou en solution concentrée, la réaction est rapide. Avec le bromure, il se développe une alcalinité commençante, tandis qu'avec le chlorure, il n'y a pas de réaction du tout. Les sulfures et les cyanures solubles décomposent intégralement le carbure avec dégagement rapide d'acétyléne.

Les considérations précédentes conduisent à ce fait que, si l'acétylure peut se précipiter directement à partir d'un sel d'argent à oxacide, cela

ne saurait se faire avec un sel à hydracide. Dans ce dernier cas, on tourne la difficulté en opérant en milieu alcalin.

Nous avons étudié l'azotate, les sulfates, les chlorures et iodures. Ces divers composés sont dérivés d'un radical commun, l'argentacétyle, C^2Ag^3, jouant le rôle de radical simple, dérivé de l'acétylure d'argent et assimilable à l'argent lui-même.

Azotate d'argentacétyle $(C^2Ag^3)NO^3$. — La production de ce composé très explosif a été étudiée, avant nous, principalement par M. Chavastelon. Il se forme à l'état cristallisé, en fines aiguilles entrelacées lorsqu'on fait passer l'acétylène dans l'azotate d'argent neutre. Son étude thermochimique conduit aux résultats suivants :

$$C^2H^2_{gaz} + 3\,NO^3Ag_{diss.} = C^2Ag^3.NO^3_{sol.} + 2\,NO^3H_{diss.} \quad \ldots\ldots \quad + 32^{Cal},4$$
$$C^2_{diam.} + Ag^3_{sol.} + O^3_{gaz} + N_{gaz} = C^2Ag^3.NO^3_{sol.} \quad \ldots \quad - 54^{Cal},3$$
$$C^2Ag^2_{sol.} + NO^3Ag_{diss.} = C^2Ag^3.NO^3_{sol.} \quad \ldots\ldots \quad + 9^{Cal},85$$
$$C^2Ag^2_{sol.} + NO^3Ag_{sol.} = C^2Ag^3.NO^3_{sol.} \quad \ldots\ldots \quad + 4^{Cal},15$$

Les hydracides et les sels se comportent avec l'azotate d'argentacétyle comme avec l'acétylure. L'ammoniaque enlève le tiers de l'argent sous forme d'azotate d'argeut ammoniacal en libérant l'acétylure.

Nous avons enfin calculé la basicité de l'oxyde théorique $(C^2Ag^3)^2O$ qui correspondrait aux sels d'argentacétyle. La chaleur de neutralisation de cet oxyde par l'acide azotique étendu serait de $15^{Cal},05 - y/2$, y étant la chaleur d'union de C^2Ag^2 avec Ag^2O, probablement assez petite ; c'est donc une base forte.

Sulfates d'argentacétyle. — Nous avons obtenu plusieurs sulfates, selon les conditions expérimentales, savoir :

1. $C^2Ag^2.SO^4Ag^2$ ou $C^2Ag^3.SO^4.Ag$;
2. $(C^2Ag^2)^3(SO^4Ag^2)^2$ ou $C^2Ag^3.SO^4.Ag + (C^2Ag^3)^2SO^4$;
3. $(C^2Ag^2)^2.SO^4Ag^2$ ou $(C^2Ag^3)^2SO^4$.

Ce sont des corps amorphes, blancs, ou presque blancs, infiniment moins détonants que l'azotate, insolubles dans l'eau comme lui. L'acide chlorhydrique étendu les décompose facilement. L'étude thermochimique a montré que, comme pour l'azotate d'argentacétyle, l'union du sel avec le carbure a lieu avec dégagement de chaleur, et cela explique comment l'action de l'acétylène sur la solution de sulfate d'argent donne non le carbure, mais des complexes intermédiaires.

Chlorures d'argentacétyle. — Une solution neutre ou acide de chorure d'argent (dans ClK, ClAm, ClH) ne précipite pas par l'acétylène. Par contre, les solutions *ammoniacales* précipitent facilement ainsi que l'avaient constaté autrefois Quet, puis Berthelot.

Il y a plusieurs chlorures. La molécule (C^4Ag^2) semble s'entasser dans ces chlorures comme l'ammoniaque dans certains chlorures métalliques. En variant les circonstances de réaction, nous avons préparé les sels suivants :

1. $C^4Ag^2.AgCl$ ou $C^4Ag^3.Cl$;
2. $(C^4Ag^2)^2.AgCl$ ou $C^4Ag^2(C^4Ag^3)Cl$;
3. $(C^4Ag^2)^3AgCl$ ou $C^4Ag^2[C^4Ag^2(C^4Ag^3)]Cl$.

Ce sont des composés blancs, ou un peu jaunâtres, d'autant plus explosifs qu'il y a moins de chlorure d'argent. Leur étude thermochimique montre que l'union de l'acétylure et du chlorure a lieu avec un faible dégagement de chaleur. Ils sont décomposés par ClH,BrH, IH,CNK, SNa^2 avec dégagement d'acétylène. L'iodure de potassium concentré les jaunit, puis les dissout.

Iodure d'argentacétyle. — Nous avons cherché à obtenir un iodure d'argentacétyle par double décomposition entre l'azotate d'argentacétyle et l'iodure de potassium. Il se produit un dégagement d'acétylène avec mise en liberté d'alcali, si l'on a versé l'iodure un peu vite. Si l'on ajoute celui-ci seulement jusqu'à apparition de l'alcalinité, on a bien le composé C^4Ag^2I, mais il faut avoir soin de ne pas dépasser l'alcalinité. On obtient ainsi un composé assez détonant.

On obtient un autre iodure en précipitant directement l'iodure d'argent par l'acétylène dans des conditions données. L'iodure d'argent dissous dans l'iodure de potassium seul ou additionné d'ammoniaque ne précipite pas par l'acétylène; mais si l'on ajoute un peu de *potasse*, le gaz détermine un précipité jaune, ténu et lourd, surtout par agitation en vase clos. La formation est d'antant plus facile qu'il y a plus de potasse, ce que l'on conçoit, puisque, sans potasse, c'est l'action inverse de l'iodure de potassium sur l'acétylure qui a lieu. On a ainsi un iodure double $C^4Ag^2I.AgI$ correspondant au dérivé cuivreux $C^4Cu^2I.CuI$, moins riche en argent que le précédent, détonant plus faiblement.

La chaleur de formation de ces sels par le carbure et l'iodure d'argent est sensiblement positive à partir du carbure et de l'iodure d'argent pris dans son état initial; elle dégage à peine de chaleur si celui-ci est pris dans l'état dit final.

Les sels simples d'argentacétyle constituent une série parallèle aux sels d'argent, possédant sensiblement une chaleur de formation inférieure de 83 Calories.

Les faits précédents établissent l'assimilation annoncée entre les acétylures et l'ammoniaque. De même que l'ammoniaque NH^3 peut s'unir aux acides et former des sels, dans lesquels on admet l'existence de l'ammonium, NH^4, en faisant passer l'hydrogène acide du côté de l'ammoniaque; de même l'acétylure ou carbure d'argent, C^4Ag^2, peut s'unir aux sels d'argent et former des sels, dans lesquels on est autorisé

à admettre l'existence de l'argentacétyle, C^2Ag^3, en faisant passer l'argent du côté de l'acétylure.

Série acétylénique	Série ammoniacale
C^2Ag^2	NH^3
$C^2Ag^3.Cl$; ... I; ... NO^3	NH^4Cl; ...; I; ... NO^3
$C^2Ag^2(C^2Ag^3)Cl$	$NH^3.(NH^3Ag)NO^3$
$C^2Ag^3I.AgI$	$NH^4I.AgI$
$C^2Ag^3.Ag.SO^4$	Sulfates doubles
$(C^2Ag^3)^2SO^4$	$(NH^4)^2SO^4$

B. IODURE DE CUPROSACÉTYLE [40].

Les sels cuivreux se combinent avec l'acétylène, en formant des composés comparables aux sels argentiques, par exemple, l'acétylure cuivreux C^2Cu^2; Berthelot a montré dès l'origine qu'il existe des chlorures, bromures, iodures et autres sels simples on doubles de cuprosacétyle C^2Cu^3. Nous avons examiné les conditions de préparation d'un composé de cet ordre, par réaction de l'acétylène sur l'iodure cuivreux dissous dans l'iodure de potassium; si l'iodnre dissolvant est rigoureusement neutre, il n'y a pas de réaction sensible, mais s'il est légèrement alcalin, il se forme un précipité rouge vif de composition $C^2Cu^3I.CuI$, correspondant à celle de l'iodure double d'argentacétyle $C^2Ag^3I.AgI$. En présence d'un excès de potasse, on obtient des composés plns riches en cuivre.

III. RECHERCHES SUR LE TUNGSTÈNE

Chaleur d'oxydation [44]. Nouveau mode de préparation [49].

M. Hallopeau ayant obtenu du tungstène et du bioxyde de tunsgtène cristallisés, purs, me proposa de déterminer avec lui la chaleur d'oxydation de ces substances. Nous avons fait ces déterminations au moyen de la bombe calorimétrique, grâce à un dispositif approprié.

Le tungstène de M. Hallopeau a fourni par gramme 1.062 calories en moyenne. L'année suivante, avec le tungstène divisé et pur dont il est question plus bas, j'ai trouvé nne moyenne à peine différente, soit 1.067 cal. 6. La combustion du bioxyde dégage par gramme 299 cal. 2.

De ces déterminations découlent les résultats suivants :

$W + O^2 = WO^2 + 196^{Cal},44$ à vol. const. . . . $+ 197^{Cal},3$ à press. const.
$WO^2 + O = WO^3 + 64^{Cal},63$ — . . . $+ 64^{Cal},8$ —
$W + O^3 = WO^3$ . . . . $+ 2 \times 66^{Cal},2$ —

Le premier de ces nombres a été retrouvé presque exactement par MM. WEISS et MARTIN.

La chaleur d'oxydation du tungstène classe ce métal en une place que justifient parfaitement ses propriétés. Il réduit facilement des oxydes moins exothermiques, tels que ceux de plomb, d'antimoine, de cuivre, tandis que ses propres oxydes sont réduits par des métaux d'une chaleur d'oxydation passablement supérieure à 66 calories.

J'ai précisément utilisé cette donnée de la thermochimie pour imaginer par la suite un procédé de préparation du tungstène par réduction de l'anhydride tungstique au moyen du zinc, selon l'équation :

$$WO^3 + 3Zn = W + 3ZnO.$$

En effet, cette réaction doit dégager 57 Cal. 1, soit 3×19 Cal. 03. La pratique a montré qu'elle s'effectue remarquablement bien. Suivie d'opérations convenables, elle donne un produit à 99,5-100 °/₀ de métal. Il suffit d'ailleurs de traiter ce dernier par un courant d'hydrogène au rouge pendant une heure pour l'amener à 99,9-100 °/₀. Ce procédé fournit un métal d'une très grande pureté et d'une ténuité extrême; imaginé en 1900, il a bientôt eu une fortune inattendue : c'est à lui qu'on s'est adressé presque universellement pour se procurer le tungstène nécessaire à la fabrication des lampes à incandescence à filament de tungstène, lorsque les usages actuels du tungstène étiré n'étaient pas connus.

Le métal obtenu par le procédé au zinc est une poudre gris noir, prenant l'éclat métallique par une compression énergique, brûlant à l'air comme de l'amadou. Sa densité fut trouvée alors la même que celle du tungstène cristallisé et du tungstène fondu.

IV. RECHERCHES SUR LE THORIUM

CHLORURE, OXYCHLORURE, HYDRURE ET AZOTURE [32].

Nous avons, M. MATIGNON et moi, préparé le chlorure de thorium anhydre avec la plus grande facilité par l'action du tétrachlorure de carbone sur la thorine placée dans un tube de verre à une température insuffisante pour la volatilisation du chlorure de thorium. Le produit est obtenu aisément pur quand on opère sur de petites quantités; si l'on opère sur une centaine de grammes, il contient souvent un peu d'oxychlorure de thorium. La réaction fondamentale,

$$ThO^2 + 2CCl^4 = ThCl^4 + 2COCl^2,$$

est accompagnée des dédoublements du tétrachlorure de carbone en

chlore, éthane et éthylène perchlorés, mais il ne se fait jamais de charbon.

Quand on a un chlorure contenant suffisamment d'oxychlorure, on peut en extraire celui-ci grâce à l'action de l'alcool absolu qui dissout très rapidement $ThCl^4$. L'oxychlorure, de formule $ThOCl^2$, est cristallisé, anhydre, très soluble dans l'eau, *sans le moindre trouble*; il peut former les hydrates $ThOCl^2 . 6H^2O$; $ThOCl^2 . 5H^2O$ et $ThOCl^2 . 3H^2O$.

Le chlorure de thorium anhydre devait nous servir à préparer du thorium; nous n'avons eu qu'un métal impur à 74 °/₀ de métal libre, le reste étant de la thorine; mais nous avons pu utiliser ce métal pour obtenir deux combinaisons nouvelles et importantes du thorium, l'hydrure ThH^4 et l'azoture Th^3N^4, stables à la température ordinaire.

L'hydrure se forme par union des éléments avec incandescence au rouge sombre; il est dissociable : la pression atmosphérique est atteinte à 390°. Si on le chauffe à l'air, l'hydrogène s'enflamme séparément et n'allume que quelques instants après le métal qui brûle alors avec un éclat éblouissant. L'eau ne le décompose pas immédiatement; l'acide chlorhydrique en dégage deux fois plus d'hydrogène que du métal ayant servi à le préparer, ce qui corrobore la formule ThH^4.

L'azoture se forme lentement par union des éléments, sans incandescence, au rouge; il n'est pas encore dissocié au point de ramollissement du verre; il brûle avec une incandescence sans éclat, ce qui indique une chaleur de formation élevée. L'eau et l'acide chlorhydrique le décomposent lentement à froid, rapidement à l'ébullition.

V. SUR LES HYDRATES A $3H^2O$ OU $N \times 3H^2O$ [124]

(Avec M. Pierre Boussi).

Ayant eu en mains des sels à $3H^2O$ ou à $3nH^2O$, j'ai, avec M. Boussi, profité de cette circonstance pour mettre à l'épreuve une opinion émise par Rosenstiehl, à savoir que les sels à 3 ou 3n fois H^2O perdent leur eau par $3H^2O$ ou par multiples de $3H^2O$, en raison de ce que l'eau de ces sels s'y trouve à l'état de molécules trimères $(H^2O)^3$. Des déshydratations effectuées sur $PtCl^6Na^2 + 6H^2O$, $IrCl^6Na^2 + 6H^2O$; $IrCl^6Na^3 + 12H^2O$; $RhCl^6Na^3 + 12H^2O$, etc., ont montré qu'il n'en était rien. S'il est vraisemblable que les sels à $3nH^2O$ sont plus fréquents que les autres, parce que l'eau existe à l'état de molécules condensées trimérisées dans l'eau liquide, on peut affirmer qu'une fois incorporée au sel, elle perd ordinairement sa complexité primitive.

CHIMIE ORGANIQUE

I. — RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES

I. ALDÉHYDE FORMIQUE

L'aldéhyde formique, auquel se rattachent tant d'hypothèses séduisantes, n'avait pas encore été étudié au point de vue thermochimique malgré le grand nombre de réactions auxquelles il participe. J'ai entrepris cette étude d'une façon aussi étendue que possible, et cela m'a permis d'émettre des opinions très solides sur nombre de particularités de ce curieux aldéhyde.

Pour plus de clarté, je rappellerai l'état de la question avant mes recherches personnelles. (Voir encore l'article publié dans le *Bulletin des Sciences Pharmacologiques* sous le titre : L'aldéhyde formique, gazeux, liquide, solide et dissous.)

L'aldéhyde formique est un gaz incolore, condensable vers — 20°, d'une odeur vive, piquant les yeux, irritant les voies respiratoires. Dès — 20°, l'aldéhyde *liquide* se transforme spontanément en un polymère solide; au-dessus, il peut bouillir, mais il se polymérise si rapidement qu'il y a échauffement avec crépitation. Le gaz se polymérise spontanément aussi.

Le polymère solide, appelé trioxyméthylène depuis Hoffmann, n'est pas du tout le composé $(CH^2O)^3$, c'est un *polyoxyméthylène* $(CH^2O)^n$, insoluble dans tous les dissolvants. Ce même nom de trioxyméthylène est aussi donné faussement aux polymères séparés par l'acide sulfurique dans les solutions concentrées d'aldéhyde. Le nom de trioxyméthylène doit être réservé uniquement à un corps cristallisé, fusible à 61°, que Pratesi a désigné sous le nom d'*α-trioxyméthylène* et qui possède bien la seule formule possible $(CH^2O)^3$ d'un trimère.

Les solutions d'aldéhyde formique concentrées au delà de 30-40 °/₀ laissent déposer une poudre blanche, désignée sous le nom de *paraformaldéhyde* depuis Tollens et Mayer. Ces auteurs assignèrent à ce produit une formule dimère $(CH^2O)^2$, parce que les solutions concentrées, qui sont censées le contenir donnent par dilution convenable un abaissement du point de congélation immédiat correspondant à un poids moléculaire de 60; la solution ne tarde pas, d'ailleurs, à présenter un abaissement correspondant à la

valeur 30, par suite du passage des molécules dimères à la valeur simple CH^2O.

Lösekann a reconnu que le corps blanc séparé par concentration des solutions d'aldéhyde formique n'est pas un polymère au sens strict, mais un *hydrate*, l'hexaoxyméthylène hydraté $(CH^2O)^6H^2O$.

Kraut et Eschweiler avaient admis l'existence d'un polymère soluble identique à l'oxyméthylène cristallin, transformable en aldéhyde formique, rapidement à chaud et en présence de beaucoup d'eau, plus lentement en solution froide et concentrée, de sorte qu'il y ait une limite à cette transformation pour une certaine concentration.

1. Chaleurs de formation de CH^2O gazeux et de CH^2O dissous [19, 22, 36].

La chaleur de formation de l'aldéhyde dissous a été déduite de la comparaison de la chaleur de formation de l'hexaméthylène-tétramine par les éléments avec celle de cette même base, par l'aldéhyde formique dissous et l'ammoniaque dissoute (p. 38). On trouve, tous calculs faits :

$$C_{diam.} + H^2_{gaz} + O_{gaz} = CH^2O_{diss} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 40^{Cal},4$$

La chaleur de dissolution de l'aldéhyde formique dans l'eau est énorme : 15^{Cal} ; elle est plus grande que celle de l'ammoniaque, du gaz carbonique, de l'hydrogène sulfuré, du chlore, et comparable à celle des hydracides énergiques. Cette valeur conduit à la chaleur de formation du gaz :

$$C + H^2 + O = CH^2O_{gaz} \ldots\ldots \quad + 40^{Cal},4 - 15^{Cal}, \text{ soit.} \ldots \quad + 25^{Cal},4$$

Le chiffre $25^{Cal},4$ est plus éloigné du chiffre correspondant à l'aldéhyde éthylique gazeux, soit $41^{Cal},45$, que ne l'indique une différence d'homologie ; d'où résulte pour l'aldéhyde formique une réserve d'énergie qui se manifeste dans les combinaisons et polymérisations ultérieures et qui est bien en accord avec sa réactivité si grande et à la difficulté, sinon l'impossibilité, de l'obtenir par union de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

2. Dilution des solutions concentrées ; action de la potasse [20, 22, 36].

La dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique offre des particularités remarquables : il se produit un dégagement de chaleur instantané, suivi d'un refroidissement d'abord rapide, atteignant 10, 20, 30 fois la valeur d'un refroidissement normal, puis s'atténuant progressivement. Une solution à 30 p. 100 dégage ainsi instantanément au moins $0^{Cal},45$ par molécule si on la dilue à 3 p. 100, $0^{Cal},33$, si on la dilue à 6 p. 100. L'absorption de chaleur pendant le refroidissement ne sau-

rait être évaluée directement. L'action de la potasse permet heureusement d'élucider la question ; ajoutée à une solution non récente, diluée ou concentrée d'aldéhyde formique, elle occasionne une élévation de température instantanée, suivie d'un refroidissement normal. De la discussion des résultats obtenus, on conclut que l'absorption de chaleur observée après la dilution des solutions concentrées compense, pour ainsi dire exactement, la chaleur dégagée au début de cette dilution. Après un temps suffisant, les solutions, concentrées ou diluées, ont donc même énergie.

L'action de la potasse montre, en outre, que l'aldéhyde formique est une sorte d'acide très faible, dont les combinaisons alcalines sont dissociables par l'eau ; on a, en moyenne, pour réaction de CH^2O sur KOH, aux dilutions totales de 1, 2, 4 et 12 litres, respectivement $3^{Cal},11$, $2^{Cal},57$, $1^{Cal},98$ et $1^{Cal},03$.

Les solutions alcalines d'aldéhyde formique ne sont pas en équilibre définitif. Dès la température ordinaire, elles se transforment spontanément en formiate alcalin et alcool méthylique, d'autant plus vite que les solutions sont plus concentrées. Cette réaction est exothermique.

3. Polymères et produits condensés [21, 22, 36].

La chaleur de combustion du polyoxyméthylène provenant de la polymérisation spontanée de l'aldéhyde formique liquide ou de la polymérisation de l'aldéhyde dissous par l'acide sulfurique est de $122^{Cal},9$ pour CH^2O. On a donc :

$$n(C + H^2 + O) = (CH^2O)^n_{sol.} \dots\dots\dots\dots + n\,40^{Cal},4$$
$$nCH^2O_{gaz} = (CH^2O)^n_{sol.} \dots\dots\dots\dots + n\,15^{Cal},0$$
$$nCH^2O_{liq.} = (CH^2O)^n_{sol.} \dots\dots\dots\dots + n\,9^{Cal},0 \text{ (environ)}$$

On voit que les polymérisations du gaz et du liquide sont fortement exothermiques.

— J'ai étudié également le produit d'évaporation de la solution d'aldéhyde formique, c'est-à-dire un paraformaldéhyde, et trouvé qu'après trois mois de séjour au-dessus de baryte caustique dans un air raréfié à 2 millimètres, il contenait encore de l'eau ; il répondait à la formule $(CH^2O)^8.H^2O$. De sa chaleur de combustion, l'on déduit :

$$C + H^2 + O = CH^2O_{paraformaldéhyde} \dots\dots\dots\dots + 42^{Cal},5$$

Ce résultat me paraît indiquer nettement pourquoi c'est un paraformaldéhyde $(CH^2O)^n,H^2O$ et non un polyoxyméthylène $(CH^2O)^n$ qui prend naissance par concentration des solutions aqueuses puisque l'on aurait :

$$[(CH^2O)^nH^2O]_{paraf.} = (CH^2O)^n_{polyoxym.} + H^2O_{liq.} \text{ ou } nCH^2O_{diss.} \dots\dots - n \times 2^{Cal},1$$

Conformément, d'ailleurs, à ces prévisions déduites des chaleurs de combustion, j'ai constaté que le paraformaldéhyde en C^6 se dissolvait avec absorption de chaleur et, de plus, grâce à la potasse étendue qui rend la dissolution très rapide, j'ai pu mesurer la grandeur du phénomène. J'ai trouvé, suivant les dilutions, des dégagements ou des absorptions de chaleur dont les valeurs combinées avec les données relatives à l'aldéhyde dissous montrent que le paraformaldéhyde dégage en moyenne $2^{Cal},45$ de moins que l'aldéhyde formique dissous. En adoptant la chaleur de formation $42^{Cal},5$ pour le paraformaldéhyde, on a $40^{Cal},05$ environ, pour chaleur de formation de l'aldéhyde dissous ; c'est un contrôle précieux de la valeur admise plus haut.

4. Nature des solutions d'aldéhyde formique et principalement des solutions aqueuses [22, 36, 79].

Il y a deux catégories de solutions d'aldéhyde formique. Par exemple, le chloroforme, le benzène, forment des solutions ordinaires qui laissent échapper leur gaz par échauffement, en même temps toutefois que le gaz dégagé ou encore dissous se polymérise, tandis que les alcools et l'eau donnent des solutions définitives qui laissent distiller toujours à la fois le solvant et l'aldéhyde.

Les propriétés physico-chimiques si curieuses de l'aldéhyde formique dissous dans l'eau s'expliquent aisément d'après les données thermochimiques et cryoscopiques.

La dissolution aqueuse est une véritable combinaison avec l'eau, ce qu'atteste la grandeur considérable de la chaleur de dissolution du gaz ; chauffée, elle n'abandonne donc pas son gaz ; au contraire, la concentration s'effectue dans le vase distillatoire, et, si l'on pousse assez loin, il arrive un moment où le résidu se prend en une masse blanche, soluble dans l'eau chaude ; c'est un paraformaldéhyde qui prend naissance en raison de sa prépondérance thermique sur le corps anhydre ; toutefois, si l'on chauffe énergiquement, on détruit les paraformaldéhydes avec production abondante du gaz CH^2O. Par paraformaldéhydes, au pluriel, il faut entendre des hydrates dérivés du glycol méthylénique $CH^2(OH)^2$ à la façon des anhydrides du glycol et représentés par des schémas analogues :

$$HO.CH^2.OH$$
$$HO.CH^2.O.CH^2.OH$$
$$HO.CH^2.O.CH^2.O.CH^2.OH$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$HO(CH^2O)^n.CH^2.OH.$$

Les premiers termes de ces hydrates seraient très solubles et transformables par la concentration en termes plus condensés, moins solubles.

Pour expliquer les phénomènes thermiques et cryoscopiques qui se produisent par la dilution des solutions concentrées, il suffit d'admettre que ces dernières contiennent à la fois une certaine quantité d'aldéhyde simple CH^2O ou de son hydrate $CH^2(OH)^2$ et le reste sous forme de produits condensés solubles (premiers termes de paraformaldéhydes). Ces corps sont dans un équilibre mutuel et leurs proportions respectives sont déterminées par la concentration et la température de la solution. Les poids moléculaires déterminés par la cryoscopie ne sont ainsi que la moyenne des poids de molécules inégalement grosses. Toutes les propriétés des solutions s'accordent avec cette hypothèse et ont reçu ultérieurement un appui dans un travail de Auerbach et Barschall, relatif à la cryoscopie des solutions.

Par exemple encore, la dilution d'une solution concentrée a un double effet : premièrement, la dilution de la dose d'aldéhyde simple CH^2O qui s'y trouve, phénomène instantané puisque la molécule reste simple, auquel on peut rapporter le dégagement de chaleur instantané observé, phénomène comparable à la dilution d'une solution concentrée d'acide chlorhydrique ; deuxièmement, la dilution du paraformaldéhyde soluble avec retour lent aux molécules simples CH^2O, phénomène qui absorbe de la chaleur, mais n'en absorbe que graduellement, à mesure que s'opère la transformation. L'absorption de chaleur par la dissolution du paraformaldéhyde ultime solide est un fait expérimental, qu'il est permis d'étendre aux termes précédents.

5. Action de l'eau sur l'aldéhyde formique. Rôle de l'aldéhyde formique dans les végétaux [15, 36].

Les solutions aqueuses d'aldéhyde formique, chauffées en tube scellé à 130-140° et bien mieux à 200°, donnent naissance à de l'acide formique, de l'alcool méthylique, du gaz carbonique et, secondairement, à de l'oxyde de carbone, du formiate de méthyle et du méthylal. Les réactions fondamentales sont :

$$2\,CH^2O_{diss} + H^2O_{liq} = CH^2O^2_{diss.} + CH^4O_{diss.} \ldots\ldots \quad + 2 \times 8^{Cal},1$$
$$3\,CH^2O_{diss.} + H^2O_{liq.} = CO^2_{gaz} + 2\,CH^4O_{diss.} \ldots\ldots \quad + 3 \times 11^{Cal},8$$

La première rappelle celle de certains aldéhydes vis-à-vis des alcalis, mais ici elle se passe en un milieu primitivement neutre, puis acide; la seconde n'a aucune analogie en chimie organique; l'une et l'autre expliquent d'une façon remarquablement simple le pouvoir méthylant de l'aldéhyde formique, grâce à l'alcool méthylique naissant qui en résulte.

Ces résultats ont une certaine importance quand on admet l'hypothèse de la formation primordiale d'aldéhyde méthylique dans les végétaux, sous l'influence de la radiation solaire.

La transformation si facile de l'aldéhyde formique en acide formique et alcool méthylique par l'eau, en formiate et alcool méthylique par les alcalis même très étendus, explique la présence presque universelle de ce dernier alcool dans les végétaux ainsi que celle de l'acide formique et des innombrables composés méthylés, éthers-oxydes ou amines, que l'analyse immédiate y a révélés.

De plus, l'équation de décomposition avec retour partiel au gaz carbonique permet de formuler la succession de réactions,

$$3[CO^2 + H^2O] + H^2O = [3\,CH^2O + H^2O] + 3\,O^2 = [2\,CH^4O + CO^2] + 3\,O^2$$

ou au total :

$$\underset{4 \text{ vol.}}{2\,CO^2} + 4\,H^2O = 2\,CH^4O + \underset{6 \text{ vol.}}{3\,O^2}$$

Si cette décomposition se produit quelque peu pendant la synthèse végétale, on s'explique alors que le phénomène assimilateur apporte un excès d'hydrogène dans le végétal et rende un excès d'oxygène à l'atmosphère par rapport à l'équation fondamentale $CO^2 + H^2O = CH^2O + O^2$, deux faits constatés séparément par M. Schlœsing et MM. Bonnier et Mangin.

Enfin, la connaissance de chaleur de formation de l'aldéhyde formique nous donne une mesure de l'énergie fournie par le soleil dans le phénomène de l'assimilation du carbone :

$$CO^2_{\text{diss}} + H^2O_{\text{liq.}} = CH^2O_{\text{diss}} + O^2_{\text{gaz}} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -128^{\text{Cal}},7$$

La grandeur même de la chaleur absorbée dans cette réaction rend infiniment peu probable la possibilité de l'effectuer sans l'intervention d'une énergie étrangère : en l'espèce, la radiation solaire ou, comme l'ont montré MM. D. Berthelot et H. Gaudechon, les rayons ultra-violets. Mais une fois formée, la molécule carbonée est amenée à un potentiel très élevé, susceptible de s'épandre en de multiples transformations exothermiques : sucres, alcool méthylique, acide formique, dérivés méthylés, etc.

6. Action de l'oxygène [25].

L'action de l'oxygène sur l'aldéhyde formique pourrait conduire à l'acide formique ou à l'anhydride carbonique; dans ce dernier cas, la réaction serait l'inverse de la synthèse végétale. Malgré leur énorme exothermicité, ces réactions ne se produisent pas spontanément.

Les solutions d'aldéhyde formique ne s'oxydent pas par l'oxygène gazeux à la température ordinaire, ni à l'obscurité, ni au soleil, en l'espace de quinze jours, ni même à 100° après huit fois huit heures de

chauffage ; pas davantage en présence d'alcalis, en l'espace d'un mois, à la température ordinaire, temps suffisant pour les transformer presque entièrement en formiate et alcool, indépendamment de la présence de l'oxygène.

Toutefois, l'oxydation se produit régulièrement, bien qu'avec lenteur, en présence de mousse de platine. Après 40 jours, quelques grammes de mousse imprégnée de solution d'aldéhyde formique ont transformé intégralement 50 100 centimètres cubes d'oxygène en gaz carbonique, sans changement de volume, donc suivant l'équation inverse de celle de la fixation du carbone :

$$CH^2O + O^2 = CO^2 + H^2O.$$

II. ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR QUELQUES ALDÉHYDES ET CÉTONES

1. Sur le sulfate de méthylène ou méthylal sulfurique [45]. Action du sulfate de méthylène sur l'alcool benzylique [46].

Si l'on fait réagir l'acide sulfurique *fumant* sur le polyoxyméthylène, on obtient le sulfate de méthylène ou méthylal sulfurique $SO^4 : CH^2$, véritable éther sulfurique du glycol méthylénique hypothétique $CH^2(OH)^2$.

C'est un corps très bien cristallisé qui résiste remarquablement à l'eau à la température ordinaire, même si elle est alcaline, mais à chaud il donne de l'acide sulfurique et de l'aldéhyde formique. Il a été étudié complètement au point de vue thermochimique.

Le sulfate de méthylène réagit sur les alcools vers 60-70° ; par son méthylène, il les acétalise, par son groupement sulfurique, il en donne des éthers sulfuriques acides.

$$2R.OH + SO^4CH^2 = CH^2(OR)^2 + SO^4H^2;$$
$$3R.OH + SO^4CH^2 = CH^2(OR)^2 + SO^4HR + H^2O.$$

La formation des éthers sulfuriques acides s'accomplit ici dans des conditions si ménagées qu'il m'a été possible d'obtenir l'acide benzylsulfurique avec l'alcool benzylique, résultat d'autant plus remarquable que l'acide benzylsulfurique ne paraît guère pouvoir être obtenu par action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool benzylique. J'ai préparé divers benzylsulfates métalliques. D'après la Chemische Fabrik von Heyden, le sulfate de méthylène se prêterait avantageusement à l'obtention d'éthers sulfuriques acides d'alcools terpéniques.

Enfin, M. Darrigade a montré que le sulfate de méthylène pouvait, dans des conditions déterminées, remplacer l'iodure de méthylène dans la préparation des formals des phénols ou dans la soudure de groupements carbonés par le groupe méthylénique CH^2.

2. Action de l'acide sulfurique fumant sur l'éthanal, le propanal et la propanone [58].

Après mes recherches sur le sulfate de méthylène, j'ai entrepris de faire agir l'acide sulfurique fumant sur l'aldéhyde éthylique, l'aldéhyde propylique et l'acétone, mais les résultats ont été tout différents : il se produit non des éthers, mais des dérivés sulfonés. La réaction a lieu sans noircissement notable; résultat intéressant en ce qu'il atteste que des aldéhydes, si sensibles à l'action de l'acide sulfurique ordinaire, résistent bien mieux à l'acide fumant. On a ainsi obtenu les trois acides fondamentaux

$$CH(SO^3H)^2.CHO; \quad CH^3.C(SO^3H)^2.CHO; \quad CH^2(SO^3H).CO.CH(SO^3H)^2;$$

accompagnés de carbures disulfonés, $CH^2(SO^3H)^2$ et $CH^3.CH(SO^3H)^2$ dans le cas des aldéhydes et enfin, d'acides acétosulfonique $CH^2(SO^3H).CO^2H$ et méthionique $CH^2(SO^3H)^2$ dans le cas de l'acétone. Tous ces corps accessoires sont des débris d'hydratations, telles que :

$$CH^2(SO^3H).CO.CH(SO^3H)^2 + H^2O = CH^2(SO^3H).CO^2H + CH^2(SO^3H)^2,$$

hydratations d'ailleurs réalisables avec les sels de baryum préalablement isolés. Ces résultats mettent hors de doute les constitutions adoptées.

J'ai préparé divers sels et hydrazones des acides sulfonés ci-dessus.

3. Action de l'acide sulfurique sur l'aldéhyde et le paraldéhyde. Préparation de l'aldéhyde crotonique et d'un dimère de cet aldéhyde [58, 84, 92, 93, 94].

Ce que l'on savait principalement depuis Liebig de l'action de l'acide sulfurique concentré ajouté en masse et sans ménagement à l'aldéhyde ordinaire, c'est que l'aldéhyde noircit en s'épaississant.

Or, en modifiant convenablement les circonstances de cette réaction, je suis arrivé à retirer les produits de la réaction des doses considérables d'aldéhyde crotonique et un peu d'un composé nouveau, dimère de cet aldéhyde.

En me basant sur les données thermochimiques connues, j'ai alors introduit dans ce procédé d'obtention de l'aldéhyde crotonique un perfectionnement important consistant à partir du paraldéhyde, forme commerciale peu coûteuse de l'aldéhyde éthylique. Les manipulations deviennent en même temps d'une extrême simplicité et d'un rendement avantageux. Avec 2.500 grammes de paraldéhyde et 20 à 25 kilogrammes

d'acide sulfurique, on obtient 1 kilogramme d'aldéhyde crotonique. Cet aldéhyde devient donc très accessible.

J'ai étudié quelque peu les résines formées simultanément, mais je me suis surtout attaché au dimère. Ce corps ne se formant qu'en très petite quantité dans la préparation de l'aldéhyde crotonique (2 pour 100 du paraldéhyde employé), j'ai cherché à l'obtenir à partir de l'aldéhyde crotonique dont il était logique de le faire dériver. Je suis arrivé à le produire avec un rendement de 25 pour 100 : il suffit de chauffer l'aldéhyde crotonique avec six parties d'acide chlorhydrique à 1/6 pendant trente minutes. Son étude méthodique a conduit à lui attribuer la constitution suivante :

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ CH^2 & & C-CHO \\ | & & | \\ CH^3-CH & & CH-CH^3 \\ & O & \end{array}$$

On peut en faire une oxime, une semicarbazone, une aldazine, en dériver un acide, le faire réagir sur des magnésiens; faire l'éther éthylique de l'acide, faire réagir celui-ci à son tour sur les magnésiens. Tous les dérivés obtenus sont caractérisés par la présence d'un atome d'oxygène indifférent, évidemment de nature oxydique. Les mesures de réfraction moléculaire se sont accordées pleinement avec les constitutions attribuées à tous ces corps. M. Douris en a fait ultérieurement d'autres dérivés encore.

4. Autoxydation de l'aldéhyde crotonique. Préparation de l'acide crotonique [148].

Sachant produire aisément l'aldéhyde crotonique, nous avons, Mlle Duchesne et moi, établi les conditions de transformation facile de cet aldéhyde en acide. L'oxydation par l'oxygène libre paraît être le meilleur moyen ; il se forme en même temps des quantités très appréciables d'acide acétique. A cette occasion, nous avons signalé l'influence de divers solvants sur la marche de l'oxydation.

III. ACÉTALS

Sous le nom d'acétals, il faut entendre toutes les combinaisons dérivées d'aldéhydes et d'alcools quelconques contenant le groupement

$$R-CH\begin{matrix} O-C\equiv \\ O-C\equiv \end{matrix},$$

où il y a deux liaisons oxygénées, et dont l'acétal proprement dit, $CH^3.CH(OC^2H^5)^2$, est le type. Je croyais d'abord limiter l'étude de ces corps à de pures données thermochimiques, mais l'interprétation des résultats obtenus m'a rapidement conduit à amplifier le sujet. En raison de la faible exothermicité de la réaction génératrice :

$$R - CHO + 2R'OH = R - CH(OR')^2 + H^2O,$$

mon attention s'est portée sur la limitation possible de cette réaction et les conséquences qui en découlent.

1. Thermochimie des acétals d'alcools monovalents [50, 57].

J'ai étudié les formals diéthylique, dipropylique, diisobutylique, diisoamylique et les acétals diméthylique et diéthylique. Le méthylal, tête de la série, avait été antérieurement brûlé par Berthelot et moi (p. 82).

Les chaleurs de combustion moléculaire observées montrent des différences d'homologie très régulières, voisines de 155-156^Cal; elles fournissent un bel exemple d'homologie thermique. Des valeurs trouvées, on déduit que les réactions génératrices, à partir de l'aldéhyde et des alcools, sous les formes :

$$CH^2O_{\text{diss. ou polym.}} + 2ROH_{\text{liq.}} = CH^2(OR)^2_{\text{liq.}} + H^2O_{\text{liq.}}$$
$$CH^3.CHO_{\text{liq.}} + 2ROH_{\text{liq.}} = CH^3.CH(OR)^2_{\text{liq.}} + H^2O_{\text{liq.}}$$

dégagent des quantités de chaleur comprises entre $-1^{Cal},3$ et $3^{Cal},7$.

2. Thermochimie d'acétals d'alcools plurivalents [51, 57].

Comme types, j'ai pris pour ces déterminations les formals et acétals complets du glycol, de l'*i*-érythrite et de la *d*-mannite.

La différence entre les formals et les acétals, si régulière dans les dérivés d'alcools monovalents, n'est plus que 150-152^Cal, au lieu de 156^Cal. Il en résulte, puisque la différence entre CH^2O diss. et C^2H^4O liq. est sensiblement une différence d'homologue, que l'équation génératrice présente une grandeur thermique plus considérable à partir de l'aldéhyde acétique liquide qu'à partir de l'aldéhyde formique dissous, mais, avec l'aldéhyde formique liquide, ces grandeurs se confondraient presque.

On trouve effectivement :

	Cal
$CH^2O_{\text{diss.}} + C^2H^6O^2_{\text{liq.}} = C^3H^6O^2_{\text{liq.}} + H^2O_{\text{liq.}}$	$-3,4$
$C^2H^4O_{\text{liq.}} + C^2H^6O^2_{\text{liq.}} = C^4H^8O^2_{\text{liq.}} + H^2O_{\text{liq.}}$	$+3,65$
$2CH^2O_{\text{diss.}} + C^4H^{10}O^4_{\text{sol.}} = C^6H^{10}O^4_{\text{sol.}} + 2H^2O_{\text{liq.}}$	$2 \times 1,85$
$2C^2H^4O_{\text{liq.}} + C^4H^{10}O^4_{\text{sol.}} = C^8H^{14}O^4_{\text{sol.}} + 2H^2O_{\text{liq.}}$	$3 \times 7,0$
$3CH^2O_{\text{diss.}} + C^6H^{14}O^6_{\text{sol.}} = C^9H^{14}O^6_{\text{sol.}} + 3H^2O_{\text{liq.}}$	$3 \times 4,6$
$3C^2H^4O_{\text{liq.}} + C^6H^{14}O^6_{\text{sol.}} = C^{12}H^{20}O^6_{\text{sol.}} + 3H^2O_{\text{liq.}}$	$3 \times 9,3$

Ces nombres montrent encore que la chaleur de formation des acétals d'alcools plurivalents par les aldéhydes et les alcools est faible, mais qu'elle croît en même temps que la valence de l'alcool.

3. La chaleur de formation des acétals comparée a celle des composés isomères [54, 57].

On savait, par quelques déterminations faites sur les éthers-oxydes et les alcools isomères, sur les éthers-sels et les acides isoméres, que la chaleur de formation des composés à chaîne carbonée unique, alcools et acides, l'emportait sur celle des composés à chaîne tronçonnée par des liaisons oxygénées, éthers-oxydes et éthers-sels. Les acétals qui possèdent beaucoup de liaisons oxygénées permettent d'élargir le cercle des comparaisons; effectivement, plus il y a d'atomes d'oxygéne oxydique, plus la chaleur de formation est faible. Voici quelques exemples :

Composés oxydiques	Formation	Composés unitaires	Formation	Différence
	Cal		Cal	Cal
$C^2H^5.O.C^2H^5{}_{liq}$	70,5	$C^4H^9.OH_{iso.\ liq}$	85,5	15,0
$CH(OCH^3)^2{}_{liq}$	96,4	$CH^2OH.CH^2.CH^2OH_{liq}$ . . .	127,7	$2 \times 15,6$
Diacétal de l'érythrite.	188,6	Acide subérique $C^8H^{14}O^4$.	247,9	$4 \times 14,8$

De ces observations dérive immédiatement l'étude d'un cas plus intéressant. Ainsi, la chaleur de formation du dinaphtylol-méthane $CH^2(C^{10}H^6.OH)^2$, surpasse celle de l'isomére acétalique $CH^2(OC^{10}H^7)^2$ de 25^{Cal}, soit $2 \times 12^{Cal},5$, différence de l'ordre de celles qui ont été relatées plus haut.

On conçoit, d'aprés cela, que les conditions qui permettent la formation des deux corps donnent de préférence le dérivé diphénolique. En fait, j'ai réalisé facilement la transformation du formal en diphénol en le chauffant au bain-marie en tube scellé une dizaine d'heures avec dix fois son poids d'alcool et une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique. Dans beaucoup d'autres cas, on obtient directement l'isomére phénolique (ou son anhydride).

4. Existence d'une limite de formation et de décomposition [53, 55, 57].

Les valeurs thermiques relatives à la formation des acétals, principalement celles qui se rapportent aux acétals d'alcools monovalents, sont d'un ordre de grandeur qui permet de supposer la réaction génératrice *limitée*, comme l'éthérification. Cette notion se présente, d'ailleurs, comme conséquence des propriétés connues des acétals; on sait, en effet, que, d'un côté, les acides étendus les dédoublent sans se combiner

à l'aldébyde ou à l'alcool, alors que, d'un autre côté, on les prépare par action des aldéhydes sur les alcools en présence ou non d'acides concentrés, dans des conditions où l'eau n'intervient qu'en proportion minime. L'eau formée dans la production des acétals doit évidemment, en vertu de la première propriété, empêcher une combinaison totale. Toutefois, cette importante notion devait être établie expérimentalement par l'existence d'une limite commune pour des systèmes de formation ou de décomposition convenablement choisis et c'est ce que j'ai trouvé.

La limite varie avec la nature de l'alcool; elle est plus élevée pour les polyols, ce qui était à prévoir en raison de leur plus grande chaleur de réaction sur les aldéhydes.

Des doses croissantes d'eau l'abaissent d'une façon régulière, et les résultats peuvent s'exprimer graphiquement sur des courbes dont la continuité ne laisse rien à désirer. Au contraire, la présence d'alcool ou d'aldéhyde en excès élève la limite, un excès d'alcool étant, d'ailleurs, plus efficace que le même excès d'aldéhyde évalué en molécules.

L'eau seule ne décompose pour ainsi dire pas le méthylal, tandis que la combinaison de l'aldéhyde formique et de l'alcool méthylique a lieu progressivement, mais avec une lenteur extrême. Par contre, en présence d'acides, la formation et la décomposition des acétals sont fortement accélérées.

Si on opère à 100°, formation et décomposition sont extrêmement rapides, la limite est bientôt atteinte, sans que la nature et la concentration de l'acide la modifient sensiblement. Dans la formation, comme il était facile de le prévoir, il n'est pas nécessaire que l'agent auxiliaire se trouve à une concentration déshydratante pour que l'acétalisation s'effectue. L'influence de la température sur la limite paraît peu considérable.

Quand on opère à froid avec du méthylal, il devient aisé de suivre la décomposition jour par jour; de même, pour la synthèse.

5. Sur les vitesses de formation et de décomposition du méthylal à la température ordinaire [55, 57].

Des expériences assez nombreuses m'ont montré que l'on pouvait, à la température ordinaire, exprimer la décomposition et la formation du méthylal d'après les lois de l'action de masse.

Si l'on fait sur la décomposition les trois hypothèses : 1° que la décomposition a lieu en raison de l'excès de méthylal existant x sur celui qui correspond à la limite l; 2° que la décomposition a lieu proportionnellement au méthylal existant x, mais qu'à l'instant considéré, les produits de dédoublement se recombinent proportionnellement à la quantité $(1-x)$ de l'un d'eux; 3° que la décomposition a lieu proportionnellement au méthylal existant x, mais que la reconstitution du méthylal a lieu à

partir des produits de dédoublement proportionnellement à chacun d'eux, avec la vitesse $(1-x)^2$, on arrive à des équations desquelles on tire des constantes K_I, K_{II}, K_{III} relatives à chacune des hypothèses, soit :

$$K_I = \frac{1}{t} \log' \frac{1-l}{x-l}; \qquad K_{II} = K_I; \qquad K_{III} = \frac{1}{t} \log' \left(\frac{1-lx}{x-l}\right).$$

Dans ces équations, t exprime le temps, x le méthylal existant à l'instant considéré, l la limite et log' le symbole des logarithmes népériens. Les résultats obtenus ne permettent pas de distinguer entre les trois hypothèses. La formation obéit aux mêmes lois.

6. Réactions entre les acétals et les alcools (et phénols) [56, 57].

Les considérations qui viennent d'être développées laissent, jusqu'à un certain point, pressentir les résultats de l'action sur un acétal donné, d'un alcool autre que celui qui entre dans sa constitution. Supposons, en effet, qu'à un acétal nous ajoutions un alcool différent de celui qui a servi à le préparer; ajoutons encore une goutte d'acide chlorhydrique et chauffons. Sous l'influence de l'accent accélérateur et de la chaleur, l'eau décomposera rapidement un peu de l'acétal primordial et mettra l'aldéhyde en liberté ; celui-ci s'unira aux deux alcools présents dans des proportions dépendant de leur nature et formera un ou deux acétals ; l'eau engendrée de ce fait recommencera les réactions jusqu'à ce que l'équilibre s'ensuive entre l'aldéhyde et les deux alcools qui le sollicitent. Finalement, nous aurons un acétal nouveau.

L'expérience a montré qu'effectivement l'application de ces principes permettait d'obtenir rapidement des acétals et même des acétals nouveaux qui n'avaient pu être produits par d'autres méthodes. Il suffit de chauffer les acétals les plus courants en présence d'un peu d'acide chlorhydrique, avec des alcools ou des phénols pendant fort peu de temps pour atteindre le résultat désiré. Les échanges se font aussi à froid (acétals et phénols).

Acétals et alcools monovalents. — On a chauffé à reflux, par exemple, d'un côté le méthylal et l'alcool amylique en présence de quelques millièmes d'acide chlorhydrique pur des laboratoires, et, d'un autre côté, de l'alcool méthylique avec du formal diamylique, puis on a distillé. On a obtenu dans les deux expériences les cinq corps prévus par les réactions limitées et réversibles suivantes, c'est-à-dire les deux alcools et les trois acétals (dont un mixte) :

$$CH^2(OCH^3)^2 + 2\,C^5H^{11}.OH \rightleftarrows CH^2(OC^5H^{11})^2 + 2\,CH^3.OH,$$
$$CH^2(OCH^3)^2 + C^5H^{11}.OH \rightleftarrows CH^2(OCH^3)(OC^5H^{11}) + CH^3.OH,$$
$$CH^2(OC^5H^{11})^2 + CH^3.OH \rightleftarrows CH^2(OCH^3)(OC^5H^{11}) + C^5H^{11}.OH.$$

Mêmes résultats en opposant les alcools méthylique ou isobutylique au chloracétal ordinaire $CH^2Cl.CH(OC^2H^5)^2$.

Acétals et phénols. — En chauffant ensemble du méthylal et du β-naphtol avec une ou deux gouttes de ClH, on observe que le liquide devenu limpide aprés dissolution complète du naphtol donne du β-dinaphtylol-méthane $CH^2(C^{10}H^{6}OH)^2$ qui cristallise. Il en est de même à la température ordinaire, mais plus lentement.

L'acétal ordinaire et le β-naphtol à 100°, en proportions théoriques, additionnés d'une goutte de ClH pour 10-15 grammes de mélange, donnent l'anhydride du β-dinaphtylol-éthane : $CH^3.CH(-C^{10}H^6-)^2O$ et l'acétal du β-naphtol $CH^3.CH(O.C^{10}H^7)^2$. La réaction, à la vitesse près, est la même à 15-20° qu'à chaud.

Le chloracétal agissant sur le β-naphtol à chaud donne en quelques instants le chlorométhyl-β-dinaphtoxanthène $CH^2Cl.CH(-C^{10}H^6-)^2O$.

Acétals et alcools plurivalents. — En employant les matériaux convenables, on peut obtenir, par des réactions très brèves et très commodes à réaliser, les acétals suivants dont beaucoup sont nouveaux :

Chloracétal du glycol ;
Formal, acétal et chloracétal de la pinacone ;
Formal, acétal et chloracétal de la glycérine ;
Monoacétal, diacétal et dichloracétal de l'ι-érythrite ;
Triacétal et dichloracétal de la *d*-mannite.

D'autres conséquences pourraient encore être tirées de l'existence d'une limite et de la réversibilité. On sait que les polyoses, les glucosides, sont des acétals. Aussitôt après mes publications, MM. E. Fischer et W. von Loeben ont déterminé les chaleurs de formation de quelques glucosides : méthylglucosides α et β, méthylgalactosides, salicine, hélicine, ainsi que de la triacétone-mannite.

Ils ont trouvé, eux aussi, que la formation des glucosides par le glucose et une substance adéquate ne cause, comme celle des acétals, que de faibles variations thermiques, ce qui est en accord avec la réversibilité de leur formation et de leur décomposition. Toutefois, pour que cette réversibilité se manifeste dans le sens de la reconstitution d'un biose (ou d'un glucoside), il faut avoir égard à ce que le poids moléculaire faible de l'eau fait longtemps pencher la balance du côté hydrolyse ; alors qu'on se figure utiliser des solutions très concentrées, on introduit en réalité un grand nombre de molécules d'eau.

IV. SUR L'OXYDATION DES ALDÉHYDES PAR L'OXYDE D'ARGENT [86]

Nous nous sommes attachés, M. P. Bonnet et moi, à rendre aussi simple et aussi commode que possible la transformation des aldéhydes en acides, au moyen de l'oxyde d'argent; à cet effet, nous dissolvons l'aldéhyde dans l'eau ou l'eau alcoolisée avec une quantité connue d'azotate d'argent et nous ajoutons peu à peu une base forte au mélange, de façon à réaliser une réaction théorique telle que la suivante :

$$R.CHO + 2NO^3Ag + 3NaOH = RCO^2Na + 2Ag + 2NO^3Na + 2H^2O.$$

Nous avons vérifié l'excellence de notre méthode sur six aldéhydes de constitutions variées; d'autres auteurs se sont bien trouvés de son emploi.

Voir, p. 29, l'oxydation de l'aldéhyde crotonique.

V. AMINES ET AMIDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES [36]

J'ai entrepris une étude des combinaisons ammoniacales des aldéhydes, combinaisons aussi nombreuses qu'intéressantes et dont la formation soulève d'importants problèmes de Mécanique chimique.

Un rapide coup d'œil sur la manière dont les aldéhydes se comportent avec l'ammoniaque et les amines précise le but poursuivi. On peut, en effet, diviser les combinaisons dont il s'agit en deux grands groupes : les unes sont des amides; les autres des amines; j'entends par là que les unes sont hydrolysables à la façon des combinaisons engendrées par élimination d'eau entre les acides et l'ammoniaque ou les amines, alors que les autres ne le sont plus, à la façon des combinaisons engendrées avec élimination d'eau entre les alcools et l'ammoniaque ou certaines amines.

I. — Parmi les premières, on trouve :

1° Des combinaisons des aldéhydes avec l'ammoniaque à molécules égales, d'où résultent des corps dont l'aldéhydate d'ammoniaque $C^2H^4O.NH^3$ était jusqu'ici le type classique. En réalité, ce corps est tout autre (p. 42).

2° Des combinaisons avec l'ammoniaque en proportions telles que

tout l'oxygène aldéhydique et tout l'hydrogène ammoniacal soient éliminés sous forme d'eau en donnant un amide d'un caractère spécial ; tels sont les hydramides :

$$3\,R.CHO + 2\,NH^3 = (R.CH)^3N^2 + 3\,H^2O,$$

et les dérivés semblables acalamidés obtenus à partir des amines, comme les bases de SCHIFF, $R.CH : NR_1$ et $R.CH(NR_1R_2)^2$.

Les corps $R.CH : NR_1$ sont quelquefois polymérisés; l'aldéhydate d'ammoniaque s'y rattache en faisant $R_2 = H$.

3° Un composé plus complexe, l'hexaméthylène-tétramine, qui résulte de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ammoniaque :

$$6\,CH^2O + 4\,NH^3 = (CH^2)^6N^4 + 6\,H^2O.$$

II. — Parmi les secondes combinaisons, on trouve :

4° Les glyoxalidines ou dihydroglyoxalines, corps basiques résultant de l'isomérisation des hydramides aromatiques :

$$\begin{array}{l} R - CH - N \\ \quad\;\; | \qquad\qquad \rangle C - R \\ R - CH - NH \end{array}$$

5° Les bases pyridiques, dont un terme particulier est relié directement aux combinaisons ammoniacales des aldéhydes, par le passage de l'aldéhyde δ-aminovalérique à la tétrahydropyridine :

$$NH^2 - (CH^2)^4 - CHO = \begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \quad CH \\ CH^2 \quad CH \\ NH \end{array} + H^2O.$$

6° Enfin, les bases quinoléiques (et leurs dérivés) qui résultent parfois de réactions plus complexes encore, où l'élimination d'eau porte non seulement sur l'hydrogène ammoniacal, mais encore sur l'hydrogène attaché au carbone :

$$C^6H^4\begin{cases} CH^3_{(1)} \\ NH^2_{(2)} \end{cases} + \begin{array}{c} OCH \\ | \\ OCH \end{array} = C^6H^4\begin{cases} CH = CH \\ \qquad\;\; | \\ N \;\; = CH \end{cases} + 2\,H^2O.$$

Orthotoluidine. Glyoxal. Quinoléine.

On voit par là combien est vaste l'ensemble de corps que l'on peut considérer comme dérivés ammoniacaux des aldéhydes, puisqu'il comprend les aldéhydates d'ammoniaque, l'hexaméthylène-tétramine, les hydramides, les glyoxalidines, les bases pyridiques, quinoléiques et

leurs hydrures. La formation de tous ces corps peut se représenter en une seule équation générale :

$$m \text{ aldéhyde} + n \frac{\text{ammoniaque}}{\text{ou amine}} = \text{Nouveau corps} + pH^2O.$$

Parmi les problèmes les plus intéressants se pose celui de leur constitution. En effet, si celle-ci est immédiatement subordonnée à la réaction primitive, on doit pouvoir, par une réaction inverse, régénérer l'aldéhyde :

$$\text{Nouveau corps} + n \text{ acide} + pH^2O = n \text{ sel } \frac{\text{d'}NH^3}{\text{ou d'amine}} + m \text{ aldéhyde}.$$

Il s'agissait ainsi de reconnaître si la nouvelle combinaison conserve une *dualité* qui permette d'en retirer les substances génératrices ; ou bien, au contraire, si elle forme une véritable *unité* chimique qui ne puisse subir ce dédoublement.

En fait, l'expérience a appris depuis longtemps que l'aldéhydate d'ammoniaque, l'hexaméthylène-tétramine, les hydramides, les bases de Schiff retournent sous de faibles influences à leurs générateurs, tandis que les glyoxalidines isomères des hydramides, ainsi que les bases pyridiques et quinoléiques jouissent d'une stabilité extraordinaire. De là, un problème de Mécanique chimique, justiciable des méthodes thermochimiques.

Celles-ci interviennent de la façon la plus heureuse, et j'ai pu constater le plus parfait accord entre leurs conséquences et les faits connus. Mes recherches ont comporté deux ordre de faits : les uns, purement chimiques, comprennent de nouvelles études sur certains corps ; les autres, thermochimiques, introduisent des données essentielles à l'interprétation des réactions.

Avant de passer à chacun des corps ou des groupes de corps étudiés, je vais exposer les résultats d'ensemble auxquels je suis arrivé :

L'étude thermochimique donne pour chaleur d'union des aldéhydes liquides avec l'ammoniaque dissoute un chiffre inférieur à $13^{Cal},7$ par molécule d'ammoniaque opposée aux aldébydes benzoïque, anisique, salicylique et pyromucique, ainsi qu'à l'aldéhyde ordinaire, d'où il résulte qu'un acide dissous, tel que l'acide chlorhydrique, qui dégage $13^{Cal},7$ en s'unissant à l'ammoniaque dissoute, décompose ces diverses combinaisons.

Si l'on écrit la même équation pour les bases isomères des hydramides ou glyoxalidines, on obtient un chiffre supérieur ou égal à 17^{Cal}, qui doit exclure toute décomposition de ces bases par les acides dissous. Cette propriété doit même subsister en présence des acides très concentrés. L'étude thermochimique de la combinaison ammoniacale de l'aldé-

hyde cinnamique ou hydrocinnamide, placée jusque-là dans le groupe des hydramides, indique qu'il faut la ranger dans le groupe des glyoxalidines.

Pour les bases quinoléiques et pyridiques, on trouve que l'élimination de l'eau dégage 15^{Cal}, 30^{Cal}, 40^{Cal}, et comme la nouvelle substance possède en général une basicité voisine de celle de l'amine génératrice, ces dégagements subsistent à peine modifiés, que la réaction ait lieu en milieu neutre ou acide, et que les sels soient solides ou dissous. Il en résulte que, par aucun moyen, on ne saurait détruire ces bases par voie d'hydratation, du moins pour reformer les substances génératrices. Là est la clef de leur stabilité.

La formation de l'hexaméthylène-tétramine dans l'état dissous dégage $16^{Cal},6$ par molécule d'ammoniaque. Cette base tient le milieu entre un hydramide et une glyoxalidine : en fait, comme ces dernières, elle donne des sels, mais comme les premiers, elle est décomposable par les acides. Mais, tandis que les hydramides sont décomposés sans équilibre, l'hexaméthylène-tétramine donne lieu à des réactions de partage avec les acides; l'aldéhyde formique décompose à froid les sels ammoniacaux.

1. Hexaméthylène-tétramine $C^6H^{12}N^4$
[2, 3, 5, 6, 7, 8, 16, 17, 19, 34, 111, et surtout 36].

En vue de préparer la diamine $CH^2(NH^2)^2$, je fis réagir à froid et à chaud le chlorure et le chlorobromure de méthylène sur l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique; ces réactions fournissent des sels d'hexaméthylène-tétramine suivant les équations :

$$6CH^2ClBr + 15NH^3 = C^6H^{12}N^4,HBr + 5NH^4Br + 6NH^4Cl$$
$$6CH^2Cl^2 + 15NH^3 = C^6H^{12}N^4,HCl + 11NH^4Cl.$$

On obtient donc ainsi la même base qu'avec l'aldéhyde formique, dérivé oxygéné correspondant aux carbures bihalogénés.

J'ai étudié les caractères cristallographiques, les solubilités, la cryoscopie, l'hydratation et la salification de l'hexaméthylène-tétramine. J'ai également fait son étude thermochimique ainsi que celle de ses sels.

De sa chaleur de combustion et de celle de son dinitrate, on peut en déduire celle de l'aldéhyde formique dissous, si l'on sait mesurer la chaleur dégagée dans la réaction :

$$6CHO^2_{diss} + 4NH^3_{diss.} = C^6H^{12}N^4_{diss.} + 6H^2O_{liq.}.$$

Cette détermination est excessivement importante pour la thermochimie de l'aldéhyde formique, car cet aldéhyde se prête difficilement à

des expériences directes. Elle a présenté quelques difficultés qui ont été écartées par l'emploi d'artifices convenables.

En effet, la réaction ci-dessus est une réaction bimoléculaire instantanée, non progressive, théoriquement interminable; elle serait donc peu propice à une mesure exacte, s'il n'était possible de l'arrêter à un moment donné pour la transformer en un système de réactions ultérieures instantanées. Tous calculs faits, j'ai trouvé que la réaction de 4 molécules d'ammoniaque sur 6 d'aldéhyde formique dégage $66^{Cal},4$, soit $4 \times 16^{Cal},6$.

Cette quantité de chaleur est considérable, supérieure même à celle que dégagent les hydracides forts en s'unissant à l'ammoniaque; l'aldéhyde formique doit donc décomposer les sels ammoniacaux. J'ai institué diverses expériences qui le démontrent; en réalité, la substitution n'est pas totale, mais limitée; on arrive, en effet, à des systèmes identiques en opposant par exemple, d'un côté $C^6H^{12}N^4 + HCl$ et, d'un autre côté, $6\ CH^2O + 4\ NH^4Cl$ aux mêmes dilutions. Toutes ces circonstances caractérisent nettement un équilibre avec antagonisme entre l'acide chlorhydrique et l'aldéhyde formique vis-à-vis de l'ammoniaque.

L'hexaméthyléne-tétramine est une base dont on connaissait des sels à un ou deux équivalents d'acides. J'ai ajouté aux sels connus quelques sels nouveaux : bromhydrate, sulfates, phosphates, et de nombreux sels doubles argentiques, mercuriques et bismuthiques.

J'ai étudié avec soin la saturation de l'hexaméthyléne tétramine par les acides les plus importants. De cette étude, il résulte que, dans l'état solide, les sels manifestent nettement l'existence d'une deuxième fonction basique; par exemple, on a :

$$C^6H^{12}N^4_{sol.} + NO^3H_{sol.} = C^6H^{12}N^4.NO^3H_{sol.} \dots\dots\dots + 19^{Cal},1$$
$$+ 2NO^3H_{sol.} = C^6H^{12}N^4.2NO^3H_{sol.} \dots\dots\dots + 34^{Cal},6$$

Mais, dans l'état dissous, l'hexaméthyléne-tétramine se comporte comme une base faible monobasique, dégageant $11^{Cal},6$ de moins que la potasse étendue en se combinant aux acides forts; elle dégage, par exemple, $2^{Cal},2$ avec une molécule d'acide nitrique; cette grandeur n'est pas fixe, elle dépend de la dilution; un excès de base ou d'acide l'élèvent sensiblement comme cela se produit avec les bases faibles, dont les sels sont toujours dissociés. La basicité de l'hexaméthyléne-tétramine solide est comparable à celle des oxydes solides de zinc, de cuivre, de plomb, ou encore à celle de l'aniline, de la quinoléine et de l'isoquinoléine.

— Soumise à l'action de la chaleur en tube scellé à 180° pendant douze heures, l'hexaméthylène-tétramine s'altère à peine, mais à 195-200° elle subit une décomposition profonde. Il se forme beaucoup d'ammoniaque, de triméthylamine et une substance noire, solide, pos-

sédant encore des caractères basiques. L'hexamétbylène-tétramine se comporte donc autrement que les hydramides aromatiques sous l'influence de la chaleur.

— Le chlorhydrate de phénylhydrazine en solution aqueuse donne avec l'hexaméthylène-tétramine l'anhydroformaldéhyde-phénylhydrazine, fusible à 183°, $CH^2[N(C^6H^5).N = CH^2]^2$.

— L'hexaméthylène-tétramine se combine facilement avec une molécule d'éther halogéné primaire pour former des sels d'ammoniums quaternaires que j'ai utilisés pour préparer des amines primaires pures (p. 55). Plusieurs molécules d'éther halogéné, par une action prolongée, donnent des produits complexes non étudiés. J'ai préparé les composés $C^6H^{12}N^4.C^2H^5I$; — $C^2H^{14}I$; — $C^6H^5\ CH^2Cl$ et un certain nombre de leurs dérivés, ainsi que des composés iodés des iodométhylate ou iodoéthylate déjà connus.

— L'action des iodures alcooliques doit faire considérer l'hexaméthylène-tétramine comme une base tertiaire ; elle donne cependant deux dérivés nitrosés. Mais la formule de ces dérivés ne se déduit pas immédiatement de celle de la base ; elle est anormale ; l'un, la dinitrosopentaméthylène-tétramine de Griess et Harrow, est $(CH^2)^5(NO)^2N^4$; l'autre, la trinitrosopentaméthyléne-triamine de Mayer, est $(CH^2)^3(NO)^3N^3$. Ces composés sont encore plus endothermiques que l'hexaméthyléne-tétramine qui a pour chaleur de formation — $26^{Cal},4$.

— Il existe deux corps chlorés correspondant aux dérivés nitrosés par remplacement de NO par Cl ; ce sont :

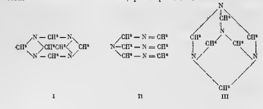
la dichloropentaméthylènetétramine. $(CH^2)^5N^4Cl^2$
et la trichlotriméthylènetriamine. . . . $(CH^2)^3N^3Cl^3$

J'ai obtenu le premier composé fort aisément, par action de l'hypochlorite de sodium sur l'hexaméthylène-tétramine en solution aqueuse; le second, par l'action du méme réactif en milieu acétique. Ce sont des corps bien cristallisés qui se décomposent avec déflagration par chauffage ; ils donnent deux fois autant de chlore libre qu'ils contiennent de chlore, lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique.

— L'hydrogénation de l'hexaméthylène-tétramine avait fourni de la méthylamine à MM. Trillat et Fayollat, d'où la formule de constitution $CH^2:N.CH^2.N:CH^2$ proposée par ces savants, formule mise en avant d'ailleurs par Friedel en 1869. Ayant repris cette hydrogénation à froid, par le zinc et les acides, j'ai obtenu de grandes quantités de triméthylamine et d'ammoniaque. Cela nécessite forcément au moins un groupement

N : $(CH^2—)^3$ dans l'hexaméthyléne-amine et suffit à faire rejeter la formule de Friedel.

Je proposai alors la formule I, d'ailleurs indiquée par Van't Hoff en 1881 ; mais cette formule, pas plus que la formule II de MM. Cambier et Brochet, ne convient ; il est aujourd'hui presque certain que c'est la formule de Dudden et Scharff III, qui est préférable.



2. Action de quelques dérivés halogénés acycliques sur l'hexaméthylène-tétramine [136].

Dans ce travail exécuté en collaboration avec Mme Jaffeux, nous avons voulu combiner l'hexaméthylène-tétramine, non plus avec des éthers halogénés primaires, mais avec des éthers secondaires ou tertiaires.

Nous avons constaté qu'à part l'iodure d'isopropyle qui réagit d'ailleurs mal, d'autres dérivés halogénés secondaires ou tertiaires ne réagissaient pas, tout au moins pour former les sels d'ammoniums quaternaires $C^6H^{12}N^4.RX$ attendus ; on ne récolte que de faibles quantités d'iodhydrates, quand on opère avec certains iodures.

Ayant, en outre, constaté que l'iodure de butyle normal se combinait plus vite que l'iodure d'isobutyle, nous avons pensé que des différences du même ordre se retrouveraient entre l'iodure d'isoamyle et l'iodure d'amyle actif dont les constitutions sont parallèles.

$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2I$ (iodure de butyle) $\quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2I$ (iodure d'isobutyle)

$(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2I$ (iodure d'isoamyle) $\quad \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>CH.CH^2I$ (iodure d'amyle actif).

Et, en effet, la différence des vitesses de combinaison des deux iodures d'amyle contenus dans l'iodure fabriqué avec l'alcool amylique du commerce est suffisante pour qu'après réaction avec une quantité insuffisante d'hexaméthylène-tétramine, l'iodure resté non combiné se soit enrichi en iodure actif ; ce qui conduit à dire que $>CH.CH^2I$ réagit moins vite que $—CH^2.CH^2I$.

3. Aldéhydate d'ammoniaque [27, 36, 37, 76].

On a attribué successivement à l'aldéhydate d'ammoniaque les formules suivantes :

$C^2H^4O.NH^3$	$C^2H^3O.NH^4$	$CH^3.CH(OH).NH^2$
Aldéhydate d'ammoniaque	Acétylure d'ammonium	Hydroxéthylidène-amine

La dernière a longtemps prévalu : R. Schiff l'avait déduite d'expériences sur le chloral-ammoniaque qui conduisent à $CCl^3.CH(OH).NH^2$ d'où, par analogie, $CH^3.CH(OH).NH^2$ pour l'aldéhydate.

Ces formules ne répondent en rien à la réalité : l'aldéhydate est l'hydrate d'une base, l'éthylidène-imine, $CH^3.CH:NH$, laquelle doit elle-même être représentée par une formule triplée $(CH^3.CH:NH)^3$.

L'éthylidène-imine s'obtient par soustraction d'eau à l'aldéhydate d'ammoniaque maintenu pendant quelques jours dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré. Les cristaux primitifs d'aldéhydate sont peu à peu remplacés par d'autres, de formule brute C^2H^5N, brillants, incolores, d'apparence cubique.

L'éthylidène-imine a une odeur rappelant l'acétamide, une saveur alcaline : elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, le xylène ; ces trois derniers ne dissolvent pas l'aldéhydate. Solide ou dissoute, elle reforme facilement l'aldéhydate par absorption de l'eau atmosphérique. Elle fond vers 85° en un liquide incolore qui bout vers 123-124°, sous la pression normale, avec une légère décomposition. Elle se sublime facilement.

La cryoscopie de cette base et celle de son hydrate conduisent à des poids moléculaires attestant une polymérisation comprise entre 2,7 et 4 fois les molécules simples ; mais les densités de vapeurs dénotent une dissociation de ces polymères en molécules simples. Pour l'hydrate, la densité de vapeur à 150° atteste même une dissociation presque complète en $C^2H^5N + H^2O$.

— Pour les recherches thermochimiques, il eût semblé que la détermination de la chaleur de formation de l'aldéhydate n'eût nécessité que sa décomposition par un acide. Il n'en est rien ; la dissolution de l'aldéhydate solide dans l'eau donne naissance à des absorptions de chaleur interminables ; dans l'acide chlorhydrique, elle donne instantanément $1^{Cal},9$, puis un refroidissement parallèle à celui qui se produit dans l'eau pure. Il a donc fallu faire des déterminations dans la bombe calorimétrique. J'ai trouvé pour :

Chaleur de formation de	l'éthylidène-imine $C^6H^{15}N^3$	$3 \times 13^{Cal},5$
— —	l'aldéhydate d'ammoniaque . . .	$3 \times 14^{Cal},1$

Si l'on tient compte de la chaleur de formation de l'aldéhyde déterminée depuis par Berthelot et moi, et de la chaleur de dissolution donnée par Elagine, on trouve (1) :

$$C^2H^4O_{diss.} + NH^3_{diss} = 1/3(C^2H^5N.H^2O)^3_{diss.} \ldots\ldots\ldots\ldots + 11^{Cal},9 \text{ environ}$$

— Les résultats de la cryoscopie de l'éthylidène-imine et de l'aldéhydate d'ammoniaque établissent que la formule de ces corps doit être multipliée par un certain facteur, mais ils ne précisent pas le degré exact de la polymérisation.

La constitution de l'éthylidéne-imine répond parfaitement au schéma I (voir plus bas). Parmi les diverses preuves qui peuvent étayer cette manière de voir si différente de l'ancienne, je me contenterai de citer la formation d'un dérivé trinitrosé de composition $C^2H^4N^2O$, magnifiquement cristallisé en prismes jaunes, que l'on obtient par action de l'anhydride azoteux sur une solution chloroformique d'éthylidène-imine refroidie à $-23°$. La cryoscopie de ce dérivé nitrosé dans différents solvants atteste un poids moléculaire exactement triple de $CH^3.CH:N.NO$; par conséquent, la seule formule qui lui convient est le schéma II, qui se déduit immédiatement du schéma I de l'éthylidéne-imine.

```
           NH                              N.NO
CH³.CH ⁄ ╲ CH.CH³               CH³.CH ⁄ ╲ CH.CH³
    NH ╲ ⁄ NH                     NO.N ╲ ⁄ N.NO
        CH.CH³                           CH.CH³
```

I. (Tri)-Ethylidène-imine. II. Trinitrosotriéthylidène-triamine.

L'aldéhydate d'ammoniaque est simplement l'hydrate de l'éthylidéne-imine, ainsi que le prouvent sa déshydratation si facile et quelques transformations où ces deux corps donnent indifféremment naissance aux mêmes dérivés; sa formule est $C^6H^{15}N^3 + 3H^2O$.

4. Chloral-ammoniaque [28].

Il était intéressant de déterminer le poids moléculaire du chloral-ammoniaque qui donne les anhydrides $(CCl^3.CH:NH)^3$ ou chloralimides α et β de MM. Béhal et Choay, puisque sa formule $CCl^3.CHOH.NH^2$ a longtemps servi de type à celle de l'aldéhydate d'ammoniaque. Je l'ai donc soumis à la cryoscopie. Les résultats obtenus sont si variables avec le dissolvant (M allant de 160 à 400) qu'il est difficile d'en tirer aucune conclusion.

(1) Ces nouveaux chiffres doivent remplacer ceux que j'ai donnés dans mon mémoire.

5. Sur la soi-disant hexaéthylidène-tétramine [76].

En 1900, Küdernatsch a décrit une base $C^{12}H^{24}N^4$, résultant du chauffage de l'aldéhydate d'ammoniaque avec l'ammoniaque à 140-150° pendant 3-4 heures; il a considéré cette base comme l'homologue de l'hexaméthylène-tétramine, c'est-à-dire comme l'hexaéthylidène-tétramine $(CH^3.CH=)^6N^4$ et il en a décrit un dérivé nitrosé $C^{19}H^{35}O^5N^{11}$. Cette hexaéthylidène-tétramine s'identifie avec la tricrotonylidène-tétramine, préparée par Wurtz avec l'aldéhyde crotonique et l'ammoniaque. La tricrotonylidène-tétramine donne un dérivé trinitrosé $C^{12}H^{21}N^4(NO)^3$ dont les propriétés et la composition sont celles du dérivé nitrosé de Küdernatsch; on a, en effet, 12/19 de $C^{19}H^{35}O^5N^{11} = C^{12}H^{22.1}O^{3.1}N^{6.95}$. L'existence du dérivé nitrosé de la crotonylidène-tétramine est incompatible avec la formule de constitution I proposée par Wurtz; elle s'accorde très bien avec le schéma II. J'ai d'ailleurs isolé un isomère de la base de Wurtz que les arrangements stériques prévoient.

```
                            NH²                        CH.CH³
     CH³.CH : CH.CH<                            CH²/   \NH
                            NH                    HC  N  CH
I.   CH³.CH : CH.CH<                   II.    NH/   \ /   \CH²
                            NH                  |    | CH |
     CH³.CH : CH.CH<                   CH³.CH\   /  \   /CH.CH³
                            NH²                 CH²    NH
```

6. Combinaisons des aldéhydes aromatiques avec l'ammoniaque [23, 24, 29, 30, 34, 41, 42, 43 et surtout 36].

Je me suis surtout proposé de mesurer les variations thermiques accompagnant la formation des hydramides et leurs diverses transformations et j'ai pu, dans quelques cas, y joindre des sanctions expérimentales.

La plus importante de ces transformations est le passage aux glyoxalidines ou dihydroglyoxalines; par exemple :

```
C⁶H⁵.CH = N\                      C⁶H⁵ — CH — N\\
             >CH.C⁶H⁵     →               |       >C.C⁶H⁵ .
C⁶H⁵.CH = N/                      C⁶H⁵ — CH — NH/
   Hydrobenzamide.                 Amarine ou triphénylglyoxalidine.
```

Dans le cas particulier de l'aldéhyde benzoïque, on sait aussi passer à la lophine ou triphénylglyoxaline.

J'ai étudié : l'hydrobenzamide, l'amarine, la lophine; l'anishydramide, l'anisine; le furfurhydramide, la furfurine; l'hydrocinnamide et le salicylhydramide (ce dernier avec M. Rivals).

I. Étude chimique.

En manipulant ces corps, j'ai eu l'occasion de rectifier quelques erreurs sur leur composition chimique ou bien de faire de nouvelles expériences. Voici les principaux faits de cet ordre.

Hydrobenzamide [41]. D'aprés Müller, l'hydrobenzamide $C^{21}H^{18}N^{2}$ absorbe le chlore pour former un dichlorure $C^{21}H^{18}N^{2}Cl^{2}$ que le chauffage à 190-220° transforme par perte de HCl en *hydrobenzamide chloré* $C^{21}H^{17}N^{2}Cl$, bouillant à 187°. Cet hydrobenzamide chloré est simplement un mélange de deux molécules de benzonitrile (Eb. 191°) et de chlorure de benzyle (Eb. 180°) :

$$C^{21}H^{17}N^{2}Cl = 2\,C^{6}H^{5}.CN + C^{6}H^{5}.CH^{2}Cl.$$

Amarine [23, 24, 36]. On indique généralement que l'amarine est fusible à 100° ; en réalité, c'est alors un hydrate $C^{21}H^{18}N^{2}.1/2H^{2}O$ qui perd son eau à 105°, en se liquéfiant d'abord, puis recristallise ensuite comme amarine anhydre, fusible à 130-131° ; cette derniére est sans doute celle que Claus a considérée comme une amarine *allotropique* fondant à 126°, obtenue en maintenant l'amarine fusible à 100° pendant longtemps dans l'eau bouillante.

L'aldéhyde formique réagit sur l'amarine pour donner un composé $C^{21}H^{18}N^{2}.CH^{2}O$, dont l'aldéhyde disparaît à 180° ou s'élimine sous l'influence de l'ammoniaque.

Anisine [29, 36]. — Elle cristallise avec une molécule d'eau qu'elle perd à 110° ; comme l'hydrate fond à 101°, et le corps anhydre à 109°, ce dernier reste sous forme vitreuse aprés la déshydratation.

Hydrocinnamide [30, 36]. — Le caractère dominant du composé obtenu par action de l'aldéhyde cinnamique sur l'ammoniaque, avec élimination d'eau, c'est de n'être pas attaquable par l'acide chlorhydrique bouillant, ni même par l'acide fumant à 250° et de n'être pas isomérisable par la chaleur. Ceci s'explique facilement par ce fait que l'aldéhyde cinnamique donne directement la glyoxalidine.

Au cours de ces recherches, j'ai montré que le composé $C^{54}H^{50}N^{4}$ décrit par M. Peine comme stade intermédiaire de la formation de l'hydrocinnamide est tout simplement l'hydrate $C^{27}H^{24}N^{2},1/2H^{2}O$.

J'ai préparé de nouveaux sels d'hydrocinnamide, azotate, sulfate, lactate, qui montrent bien que c'est en réalité une *cinnamine*, monobasique comme l'amarine ; l'hydrocinnamide nitrate d'argent $(C^{27}H^{24}N^{2})^{2}.NO^{3}Ag$ correspondant à l'amarine-nitrate d'argent est soluble dans le chloroforme comme cette derniére. Les éthers halogénés réagissent sur l'hydrocinnamide.

Salicylhydramide [42, 43]. — M. Rivals et moi avons constaté, au cours de l'étude de ce corps, que l'aldéhyde salicylique pur, régénéré de

son hydramide, fond à + 1° et bout net à 195°5. Nous avons, en outre, déterminé accessoirement les chaleurs de formation de l'aldéhyde salicylique, de l'aldéhyde paraoxybenzoïque et contrôlé celle de l'acide salicylique. L'hydrosalicylamide a une formation très rapide; il est jaune, alors que les autres hydramides sont blancs, ce qui permet de lui attribuer une constitution spéciale que nous avons définie.

L'aldéhyde paraoxybenzoïque ne se combine pas à l'ammoniaque; son -CHO est donc en quelque sorte paralysé par la fonction -OH en para, puisque, si cette fonction est éthérifiée, on obtient des hydramides.

Enfin, à propos des recherches précédentes, j'ai eu l'occasion de préparer de nouveau quelques composés décrits en 1840 par Ettling sous le nom de salicylimides de cuivre et de fer, avec les formules I. Ces corps sont tout simplement des sels de salicylidène-imides de formules II,

$$(C^{84}H^{13}N^{2}O^{6})^{2}Cu^{2}.(NH^{3})^{2}Cu \quad \text{et} \quad C^{84}H^{15}N^{2}O^{6}Fe.NH^{3}. \qquad \text{I}$$

$$Cu(-O.C^{6}H^{4}.CH:NH)^{2} \quad \text{et} \quad Fe(-O.C^{6}H^{4}.CH:NH)^{3}, \qquad \text{II}$$

c'est-à-dire les sels phénoliques de $HO.C^{6}H^{4}.CH:NH$ ou imide salicylidénique. Il est facile de préparer des corps du même ordre avec les amines.

II. Données thermochimiques.

1° Chaleurs de formation par les éléments :

		Cal		Cal
$C^{21}+H^{18}+N^{2}$ . . .	Hydrobenzamide. . .	$-66,8$	Amarine. . . .	$-52,9$
$C^{21}+H^{16}+N^{2}$ . . .			Lophine . . .	$-55,3$
$C^{24}+H^{24}+O^{3}+N^{2}$.	Anishydramide . . .	$+48,4$	Anisine	$+64,6$
$C^{15}+H^{12}+O^{3}+N^{2}$.	Furfurhydramide. . .	$+0,35$	Furfurine . . .	$+17,9$
$C^{27}+H^{24}+N^{2}$ . . .			Cinnamine . . .	$-81,2$
$C^{21}+H^{18}+O^{3}+N^{2}$.	Salicylhydramide . .	$+72,4$		

2° Chaleurs de formation suivant les réactions génératrices :

$$\text{Aldéhyde liq.} + 2NH^{3}_{\text{diss.}} = \text{hydramide ou glyoxalidine} + 3H^{2}O_{\text{liq.}}$$

	Hydramide	Glyoxalidine
	Cal	Cal
Aldéhyde benzoïque	$2\times 11,0$	$2\times 17,95$
— anisique	$2\times 12,05$	$2\times 20,1$
— pyromucique.	$2\times 8,1$	$2\times 16,7$
— cinnamique.	»	$2\times 24,2$
— salicylique	$2\times 12,93$	»

3° Isomérisations :

Hydrobenzamide = Amarine.	+ 13Cal,9
Anishydramide = Anisine	+ 16Cal,2
Furfurhydramide = Furfurine.	+ 17Cal,55

De ces valeurs, on tire les conclusions annoncées page 37.

Il faut d'ailleurs noter que ces bases s'unissant aux acides, ce seraient leurs sels et non les bases elles-mêmes qu'il faudrait hydrater pour en régénérer les aldéhydes. D'après les mesures faites sur l'amarine et la furfurine, la force de ces bases est voisine de celle des oxydes de plomb, de cuivre, de zinc, de sorte que, tous calculs faits, une réaction telle que la suivante :

$$\underset{\text{Chlorhydrate de furfurine.}}{C^{15}H^{12}O^3N^2.ClH_{sol.}} + ClH \text{ dans } 3H^2O = \underset{\text{Furfurol.}}{3C^5H^4O^2_{liq.}} + 2ClNH^4_{sol.}$$

absorberait $8^{Cal},5$; avec les autres bases, l'endothermicité serait même plus forte.

Aussi me suis-je demandé s'il ne serait pas possible de faire la réaction inverse : réaliser, par exemple, le déplacement de l'acide chlorhydrique du chlorure d'ammonium par l'aldéhyde benzoïque avec production de chlorhydrate d'amarine. La réaction s'effectue vers 180-185°, avec dégagement continuel de vapeur d'eau et de gaz chlorhydrique. C'est un curieux exemple que celui d'un aldéhyde chassant un acide fort et jusqu'à un certain point, c'est une vérification de mes déterminations thermochimiques.

— La chaleur dégagée dans la réaction de l'aldéhyde salicylique sur l'ammoniaque a été contrôlée par des expériences qu'il a été possible de suivre au calorimètre et présentant par conséquent une précision plus grande que les cycles de combustions dans la bombe. Nous avons trouvé ainsi, M. Rivals et moi, que la réaction de l'aldéhyde liquide sur l'ammoniaque dissoute dégage $2 \times 13^{Cal},3$, ce qui vérifie remarquablement nos déterminations par combustion. Contrairement à ce que dit Ettling, l'hydrosalicylamide est décomposé par les acides et les alcalis. Il l'est aussi par l'aldéhyde formique ; ceci en conformité avec les chiffres ci-dessus.

7. Bases pyridiques [33, 36].

Je me suis borné presque exclusivement à l'étude thermochimique de la pyridine, de la tétrahydropyridine sous sa forme dimère dite dipipéridéine, du δ-aminovaléraldéhyde et de la N-chloropipéridine. J'ai trouvé pour chaleurs de formation :

Pyridine liq.	$-21^{Cal},1$
Pipéridine liq.	$+24^{Cal},5$
Tétrahydropyridine sol. (dimère).	$+2 \times 14^{Cal},6$
δ-aminovaléraldéhyde sol.	$44^{Cal},45$
Chloropipéridine liq.	$30^{Cal},8$

De ces grandeurs, on déduit que la déshydratation du δ-aminovaléral-

déhyde en pipipéridéine dégage une forte quantité de chaleur qui explique parfaitement que le noyau pyridique une fois fermé ne puisse plus s'ouvrir; enfin l'hydruration pour passer de la pyridine à la tétrahydropyridine et à la pipéridine liquide dégage respectivement $4 \times 8^{Cal},9$ et $6 \times 7^{Cal},6$. J'ai indiqué, en passant, une préparation facile de la N-chloropipéridine par action de l'hypochlorite de sodium ou de potassium sur la pipéridine.

8. Bases quinoléiques et isoquinoléiques [31, 32, 36].

Les bases quinoléiques et isoquinoléiques ont été étudiées au point de vue de leurs chaleurs de formation et de leur basicité.

CHALEURS DE FORMATION

		Cal
C^9H^7N	Quinoléine liq.	$-32,8$
$C^9H^{11}N$	Tétrahydroquinoléine liq.	$+0,4$
$C^{10}H^9N$	Quinaldine ou α-méthylquinoléine liq.	$-33,75$
$C^{10}H^{13}N$	Tétrahydroquinaldine liq.	$+9,4$
C^9H^7N	Isoquinoléine sol.	$-33,5$
$C^9H^{11}N$	Tétrahydroisoquinoléine liq.	$+13,2$

De ces chiffres, on déduit que l'hydruration est passablement exothermique; en outre, si l'on considère les réactions génératrices connues de ces bases, par des amines et des aldéhydes, le calcul indique un dégagement de chaleur, et ce dégagement de chaleur est toujours supérieur à celui des dédoublements inverses que les acides pourraient effectuer. Enfin, les chaleurs de formation relativement basses de ces corps fondamentaux répondent bien à leur aptitude aux additions ou aux condensations.

J'ai étudié les chaleurs de neutralisation de toutes ces bases, hydratées ou non, pour les comparer à celles de l'aniline, de la méthylaniline et la benzylamine. La comparaison est surtout instructive si l'on considère les sels solides formés par les bases anhydres avec l'acide chlorhydrique gazeux : il en ressort que la quinoléine, la tétrahydro-quinoléine, la quinaldine, la tétrahydroquinaldine et l'isoquinoléine sont des bases faibles, très voisines de l'aniline et de la méthylaniline; la salification dégage avec les bases quinoléiques de $26^{Cal},8$ à $28^{Cal},1$, tandis qu'avec l'aniline elle dégage $27^{Cal},55$.

Par contre, la tétrahydroisoquinoléine s'éloigne nettement de ces mêmes bases aromatiques pour se placer tout à côté de la benzylamine. Elle dégage, en effet, en s'unissant à ClH gazeux, pour former un sel solide, $34^{Cal},3$, tandis que la benzylamine en dégage 36,7. C'est un fait d'autant plus remarquable qu'il y a parfaitement parallélisme de con-

stitution entre les bases faibles d'un côté et les bases fortes de l'autre, si l'on considère les formules :

Méthylaniline.	Hydroquinoléine.	Benzylamine.	Hydroisoquinoléine.
$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} H & & H \\ & & \vert \\ NH & - & CH^2 \end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2 & - & CH^2 \\ & & \vert \\ NH & - & CH^2 \end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} H & & H \\ & & \vert \\ CH^2 & - & NH \end{matrix}\right.$	$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2 & - & CH^2 \\ & & \vert \\ CH^2 & - & NH \end{matrix}\right.$

La différence entre les deux termes de chaque groupe réside dans la substitution de — $CH^2.CH^2$ — à — H.H — ; les premiers sont des anilines substituées et en possèdent la faible basicité ; les seconds sont des benzylamines, bases fortes.

VI. AMINONITRILES

I. Action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque et l'éthylidène-imine [68, 71].

Le but de ces recherches était de comparer l'action de l'acide cyanhydrique sur l'éthylidène-imine et sur l'aldéhydate d'ammoniaque et d'étudier les produits engendrés, principalement l'α-aminopropionitrile sur lequel on n'avait que de brefs renseignements dus à Passavant.

On sait que si l'on fait réagir successivement l'acide cyanhydrique aqueux sur l'aldéhydate d'ammoniaque, puis l'acide chlorhydrique sur le mélange, on obtient de l'acide α-aminopropionique ou alanine (synthèse de Strecker).

Le mécanisme des réactions de ce genre a été surtout étudié par Erlenmeyer, qui a établi la formation intermédiaire d'un α-aminonitrile. Les traités classiques réduisent généralement la réaction aux équations :

$$R.CHO + NH^3 \rightarrow R.CH\left\langle\begin{matrix} OH \\ NH^2 \end{matrix}\right. + CNH \rightarrow R.CH\left\langle\begin{matrix} CN \\ NH^2 \end{matrix}\right. + H^2O.$$

Pour Liubavin, le processus serait différent : l'acide cyanhydrique arracherait l'ammoniaque de l'aldéhydate pour former du cyanure d'ammonium et celui-ci réagirait sur l'aldéhyde :

$$CH^3.CH(OH).NH^2 + CNH \rightarrow CH^3.CHO + CNH,NH^3 \rightarrow CH^3.CH(NH^2)CN + H^2O.$$

Tous ces mécanismes sont discutables, car on arrive aux mêmes corps avec l'aldéhydate d'ammoniaque ou avec l'éthylidène-imine ; comme dans ce dernier cas, il n'y a pas d'oxygène, les réactions ci-dessus sont loin de s'imposer.

Quand on verse peu à peu l'acide cyanhydrique anhydre sur l'éthylidène-imine pure, ou dissoute dans le chloroforme, ou enfin suspendue dans l'éther anhydre et placée dans un matras refroidi vers 0°, on observe la formation immédiate de cristaux de cyanure d'ammonium, en partie dans le liquide, en partie dans le col du matras. Les dosages alcalimétriques montrent que la réaction est la suivante :

$$4CH^3.CH:NH + 5CNH = CNH,NH^3 + 2NH^2.CH(CN)CH^3 + NH[CH(CN)CH^3]^2.$$

Aminopropionitrile. Iminopropionitrile.

Avec l'aldéhydate d'ammoniaque, on obtient exactement les mêmes proportions d'ammoniaque, d'amino-propionitrile et d'imino-propionitrile. Quel que soit le point de départ, on ne saurait donc avoir en amino-propionitrile plus de la moitié du rendement exprimé par l'équation classique :

$$CH^3\,CHOH.NH^2 + CNH = CH^3.CH(CN)NH^2 + H^2O.$$

L'amino-propionitrile libre ne distille pas sans décomposition dans le vide. Toutefois, si l'on entreprend la distillation des produits de la réaction, on arrive à des résultats intéressants. Il passe vers 68 à 73° dans le vide une portion très riche en amino-propionitrile qui peut servir à faire toutes les réactions dont il est question plus loin; c'est un liquide incolore, miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool, au benzène, etc., et qui reste longtemps inaltéré.

Au-dessus de 73°, passent des mélanges divers, d'autant plus riches en imino-propionitrile qu'ils bouillent plus haut, dont la distillation répétée fournit deux corps principaux :

1° Un liquide, l'éthylidène-aminopropionitrile . . . . . . $CH^3CH : N.CH(CN)CH^3$

2° Un solide crist., l'éthylidène-bis-aminopropionitrile . . $CH^3CH\begin{cases} NH.CH(CN)CH^3 \\ NH.CH(CN)CH^3. \end{cases}$

J'ai décrit ces deux corps et leurs transformations principales : les acides, l'eau même, les hydrolysent rapidement en aldéhyde et amino-propionitrile; en présence d'alcool acide, l'aldéhyde se change en acétal; l'acide cyanhydrique réagit vivement avec eux.

Il est probable qu'ils dérivent de l'amino et de l'imino-propionitrile, par suite de pertes d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque au cours des distillations.

Quoi qu'il en soit, les produits variés obtenus dès l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhydate d'ammoniaque, montrent que la réaction est complexe d'emblée. On peut supposer que l'acide attaque la molécule

en lui enlevant de l'ammoniaque et en se fixant ensuite sur les doubles liaisons formées :

$$\mathrm{CH^3.CH}\begin{cases}\mathrm{NH.CH(CH^3)}\\ \mathrm{NH.CH(CH^3)}\end{cases}\!\!\!\mathrm{NH} + \mathrm{CNH} \rightarrow \mathrm{CH^3.CH}\begin{cases}\mathrm{N:CH.CH^3}\\ \mathrm{N:CH.CH^3}\end{cases} + \mathrm{CN.NH^4},$$

$$\mathrm{CH^3.CH}\begin{cases}\mathrm{N:CH.CH^3}\\ \mathrm{N:CH.CH^3}\end{cases} + 2\,\mathrm{CNH} \rightarrow \mathrm{CH^3.CH}\begin{cases}\mathrm{NH.CH(CH^3)CN}\\ \mathrm{NH.CH(CH^3)CN}\end{cases}$$

Ensuite, il décompose l'éthylidéne-bis-aminopropionitrile en amino- et iminopropionitrile :

$$\begin{matrix}\mathrm{CN}\\ |\\ \mathrm{H}\end{matrix} + \mathrm{CH^3.CH}\begin{cases}\mathrm{NH.CH(CH^3)CN}\\ \mathrm{NH.CH(CH^3)CN}\end{cases} = \begin{matrix}\mathrm{CH^3CH(CN).NH.CH(CH^3)CN}\\ + \mathrm{H^2N.CH(CH^3)CN}\end{matrix}$$

Cette suite de réactions devrait donner finalement une molécule de cyanure d'ammonium, une d'aminopropionitrile et une d'iminopropionitrile. Comme on trouve davantage d'aminopropionitrile, il faut admettre que l'acide cyanhydrique réagit au moins partiellement sur l'imine primitive (polymérisée ou dépolymérisée), comme dans les équations suivantes :

$$\mathrm{CH^3.CH:NH} + \mathrm{CNH} = \mathrm{CH^3.CH(CN).NH^2}.$$
$$\mathrm{(CH^3.CH:NH)^3} + 3\,\mathrm{CNH} = 3\,\mathrm{CH^3.CH(CN).NH^2}.$$

Nous verrons, à propos d'autres imines, que cette dernière réaction peut devenir dominante, même avec des combinaisons considérées comme polymérisées, et il est parfaitement plausible d'admettre qu'elle puisse ici aussi avoir lieu, à côté des premières.

2. Dérivés de l'α-aminopropionitrile [68,69,71].

I. *Sels.* — L'α-aminopropionitrile est monobasique au méthylorange et sans action sur la phtaléine. Ses sels sont extrêmement solubles dans l'eau et s'y décomposent à l'ébullition en redonnant de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et de l'aldéhyde.

On peut les préparer à partir du liquide très riche en aminopropionitrile décrit dans le paragraphe précédent, qui passe aux environs de 70-75°, lors de la première distillation et plus commodément à partir des liquides bruts de la réaction de l'acide cyanhydrique anhydre sur l'aldéhydate d'ammoniaque, après qu'on a enlevé le cyanure d'ammonium par chauffage léger dans le vide. J'ai préparé le chlorhydrate, le chloroplatinate, le sulfate et le *d*-tartrate acide.

La solution du sulfate, bouillie en présence de baryte, se décompose quantitativement en sulfate de baryum, ammoniaque et alaninate de baryum.

II. *Amides.* — Les anhydrides acétique et benzoïque transforment aisément l'aminopropionitrile en acétylaminopropionitrile $CH^3.CH(CN)NH.CO.CH^3$ et en benzoylaminopropionitrile $CH^3.CH(CN)NH.CO.C^6H^5$.

III. *Urées et hydantoïnes.* — Les éthers isocyaniques et isosulfocyaniques réagissent très facilement sur l'α-aminopropionitrile en donnant des urées composées, que l'on peut aussi considérer comme les *nitriles* encore peu connus des acides *hydantoïques*. Ex. :

```
                                    NH.CH(CN)CH³
                                    |
CH³.CH(CN).NH² + CO : NR  =  CO
                                    |
                                    NH.R
```

Il n'est pas toujours facile d'isoler ces urées (I) à l'état cristallisé, mais l'acide chlorhydrique dilué de 2 à 4 volumes d'eau les dissout, puis, par saponification du groupe nitrile, les change en acides hydantoïques (II); enfin, ces derniers, par perte d'eau, se transforment à leur tour en les mêmes hydantoïnes (III) qu'on obtiendrait par l'emploi de l'alanine et de l'isocyanate.

```
    NH.CH(CN)CH³             NH — CH.CH³              NH — CH.CH³
    |                        |     |                  |     |
I.  CO              → II.    CO    CO²H      → III.   CO    |
    |                        |                        |     |
    NH.R                     NH.R                     NR — CO
```

Les éthers isosulfocyaniques engendrent la série correspondante de corps sulfurés.

IV. *Dédoublement de l'α-aminopropionitrile.* — L'α-aminopropionitrile possède un atome de carbone asymétrique; je l'ai dédoublé par l'acide *d*-tartrique; c'est le sel de la base gauche qui est le moins soluble et par suite obtenu à l'état de pureté. Le tartrate le moins soluble donne $[\alpha]_D = +13°$ et permet de préparer un sulfate lévogyre ayant $[\alpha]_D = -11°4$; du tartrate le plus soluble ayant $[\alpha]_D = +23°$, on peut tirer un sulfate souillé de racémique ayant $[\alpha]_D = +10°$. Le dédoublement est des plus nets. On a des pouvoirs rotatoires incomparablement plus forts avec les dérivés benzoylés des aminonitriles issus de chaque tartrate; ainsi le *l*-benzoylaminopropionitrile donne $[\alpha]_D = -55°84$; le benzoylaminopropionitrile le plus dextrogyre obtenu n'a que $[\alpha]_D = +41°3$.

3. Basicité des α-aminonitriles [71].

Le fait que l'α-aminopropionitrile n'est pas basique au tournesol, du moins franchement, m'a engagé à étudier l'affaiblissement ds basicité

que doit introduire dans une amine le remplacement en α d'un hydrogène par un CN, ce qui forme un α amino-nitrile. Cet affaiblissement est assez considérable ; la substitution cyanée abaisse de 5 Calories environ la basicité vis-à-vis d'un équivalent d'acide sulfurique.

4. Action de l'acide cyanhydrique sur quelques imines [69,71].

Après avoir étudié l'action de l'acide cyanhydrique sur l'éthylidène-imine, j'ai examiné les imines substituées suivantes :

Méthylène-méthylimine $(CH^2 : N.CH^3)^3$ ou $CH^2 \langle {N(CH^3)CH^2 \atop N(CH^3)CH^2} \rangle NCH^3$;

Ethylidène-éthylimine $CH^3.CH : N.C^2H^5$;

Ethylidène-isoamylimine $CH^3.CH : N.C^5H^{11}$;

Méthylène-aminoacétonitrile $(CH^2 : N.CH^2.CN)^3$.

La dernière ne réagit pas s'il n'y a pas trace d'acide chlorhydrique ; en réalité sa constitution est celle d'un polymère à liaisons très stables. La deuxième et la troisième réagissent avec énergie en donnant les aminonitriles prévus.

La première réagit un peu plus doucement ; ceci tient à ce qu'elle a dégagé beaucoup plus de chaleur que les autres lors de sa formation qui est suivie d'une trimérisation. La réaction dans ce cas était intéressante à étudier ; en effet, la méthylène-méthylimine possède la même constitution que l'éthylidène-imine ; si les rendements en imino et aminonitrile dépendaient uniquement de la constitution, ils devraient être identiques à ceux observés dans le cas de l'éthylidène-imine. Or, l'expérience a montré qu'il se formait 88 p. 100 de l'aminonitrile $CN.CH^2.NH.CH^3$ prévu pour une molécule simple $CH^2 : NCH^3$. Il faut donc conclure qu'ici encore, plus que dans le cas de l'éthylidène-imine, l'imine employée se dépolymérise au moment de la réaction, pour agir comme une molécule simple, puisque nous avons vu que les réactions déduites de la formule trimérisée conduiraient à une molécule d'aminonitrile pour une d'iminonitrile.

Les alcoylaminonitriles obtenus dans ces réactions ont été, comme l'aminopropionitrile, utilisés pour les réactions les plus diverses : préparation de sels, d'aminoacides, nitriles hydantoïques sulfurés ou non, hydantoïnes, etc.

Si l'on se borne aux réactions des imines sous forme monomère, la formation des aminonitriles et des iminonitriles par fixation d'acide cyanhydrique offre un parallélisme frappant avec la formation des nitriles d'acides alcools, d'acides hydrazinés ou hydroxylaminés, à par-

tir des aldéhydes, des hydrazones et des oximes, etc. C'est, dans tous les cas, la double liaison qui disparaît par suite de la fixation des fragments H et CN de l'acide cyanhydrique. Exemples :

$$\begin{array}{lcl} CH^3.CH : NH. & & CH^3.CH(CN).NH^2, \\ CH^3.CH : N.CH(CH^3)CN, & \rightarrow & CH^3.CH(CN).NH.CH(CH^3)CN, \\ CH^2 : N.CH^3, & & CH^2(CN).NHCH^3, \\ R.CH : O. & & R.CH(CN).OH. \end{array}$$

Il n'y a aucune raison de séparer des réactions dont le mécanisme est aussi uniforme. La formation parasitaire des iminonitriles peut encore être attribuée soit à une perte d'ammoniaque entre deux molécules d'aminonitrile, soit à l'état de polymérisation de l'imine primordiale.

II. — RECHERCHES SUR LES AMINES

Ces recherches se rattacheraient aisément, les unes aux amides dérivés des aldéhydes, les autres aux sulfocarbimides, mais, comme elles ont eu plus spécialement pour but la production ou la séparation des amines, il est préférable de les exposer à part.

1. Séparation et propriétés distinctives des méthylamines [10, 11, 13].

La méthode de séparation proposée est basée sur les réactions des méthylamines avec l'aldéhyde formique. D'aprés Henry, l'on savait que la méthylamine donnait le composé $(CH^2 : N.CH^3)^3$ bouillant à 166°, et la diméthylamine les composés $CH^2[N(CH^3)^2]^2$ et $CH^2(OH)N(CH^3)^2$ bouillant à 80-85°; enfin, il était probable que la triméthylamine ne se combinerait pas, car Kolotoff avait déjà montré que la triéthylamine ne le faisait pas. Dés lors, la mono-, la di- et la triméthylamine pouvaient être séparées, grâce aux écarts des points d'ébullition respectifs, 166°, 80-85° et 9°, plus que suffisants pour permettre un fractionnement.

L'expérience a justifié ces prévisions et l'on peut, par des manipulations simples et économiques, obtenir des amines pures. J'ai établi, à partir des sels purs, quelques caractères commodes pour l'identification des méthylamines : points de fusion des chlorhydrates, des picrates, action du réactif de Nessler, de l'iode ioduré.

2. Préparation des amines [7, 18, 36].

Comme l'acide chlorhydrique détruit l'hexaméthylène-tétramine selon l'équation :

$$C^6H^{12}N^4 + 4\,ClH + 6\,H^2O = 6\,CH^2O + 4\,ClNH^4,$$

il était assez rationnel d'examiner si, en hydrolysant les combinaisons $C^6H^{12}N^4,RX$ d'hexaméthylène-tétramine avec les éthers halogénés, il ne les détruirait pas en sel ammoniacal et sel d'amine primaire $NH^2R.X$, suivant une réaction analogue à la précédente :

$$C^6H^{12}N^4,RX + 3\,ClH + 6\,H^2O = 6\,CH^2O + 3\,ClNH^4 + NH^2R.X.$$

Il suffisait pour cela que la fraction constitutive $\gtrdot N \lessgtr^{R}_{X}$ du sel s'hydrolysât du côté de l'hexaméthylène-tétramine et non du côté RX. L'expérience montre qu'on obtient effectivement des amines primaires, exemptes d'amines secondaires et tertiaires, qu'il n'y a qu'à séparer de l'ammoniaque, chose aisée dès que le poids moléculaire s'élève.

Cette méthode donne de très bons résultats. Elle a été ultérieurement appliquée par M. Bourcet à l'obtention du glycocolle, par M. Auger à celle de ce même corps et du chlorhydrate de son éther éthylique, enfin par MM. Mannich et Hahn à la préparation d'amino-cétones. Il suffit de remplacer les éthers halogénés simples par des éthers-sels, des acides ou des acétones halogénées.

3. Préparation de la méthylamine pure [110].

On obtient de la méthylamine pure à partir des amines brutes obtenues par le procédé de Brochet et Cambier en transformant les amines en méthylthiosulfocarbamates alcalins par combinaison avec le sulfure de carbone et un alcali (p. 58); puis en sel de plomb d'où l'on extrait le méthylsénevol (p. 65). Celui-ci, décomposé par l'acide sulfurique, donne du sulfate de méthylamine exempt de toute autre base, duquel on peut libérer de la méthylamine pure.

III. — RECHERCHES SUR LES COMPOSÉS SULFURÉS

Les composés sulfurés ont longuement retenu mon attention; beaucoup de ceux que j'ai étudiés dérivent plus ou moins directement du sulfure de carbone et appartiennent à des classes de combinaisons auparavant inconnues. Certains qui appartenaient à des classes connues ont été reproduits par des réactions beaucoup plus simples ou d'une généralité plus grande. C'est ainsi, par exemple, que l'action des éthers halogénés sur les carbamates sulfurés conduit, par des réactions de la plus grande uniformité, aux éthers carbamiques sulfurés substitués ou non, et aux éthers imidocarboniques sulfurés substitués ou non, etc.

Par suite du développement de ces questions, en vue d'approfondir l'oxyluminescence de certains composés sulfurés, j'ai fait connaître d'autres classes encore. Enfin, des recherches tout à fait en dehors des précédentes, relatives à l'ypérite, m'ont amené d'une façon un peu inattendue à la connaissance des sulfures d'éthylène-1.2.

I. CARBOTHIALDINES [13,14,59,66,67].

D'aprés Mulder, on attribuait la constitution I aux carbothialdines engendrées par action des aldéhydates d'ammoniaque sur le sulfure de carbone, parce qu'on peut les former également par action des aldéhydes sur le thiosulfocarbamate d'ammonium $NH^2.CS.S.NH^4$. Or, on reproduit des composés du méme ordre au moyen des combinaisons méthyléniques de la méthylamine, de l'éthylamine, de l'isobutylamine, ainsi que par l'action de l'aldéhyde formique sur les thiosulfocarbamates $RNH.CS.S.NH^3R$ dérivés de ces amines primaires. Le produit de cette dernière réaction ne peut avoir qu'une formule telle que II, d'où il résulte que les carbothialdines dérivées des aldéhydates d'ammoniaque doivent posséder le schéma III, où R″ désigne le résidu aldéhydique.

```
                          N — R                    N — H
I.  CS/NH²          II.  S : C<     >CH²     III.  S : C<     >R″
      \S.N(: CH.R)²,          S — N — R                 S — N — H
                                  ‖                         ‖
                                  CH²                       R″
```

II. SELS ET ÉTHERS CARBAMIQUES SULFURÉS. ÉTHERS IMIDOCARBONIQUES SULFURÉS.

La diméthylformocarbothialdine, que l'on prépare si aisément par addition de sulfure de carbone à la triméthyltriméthyléne-triamine, a été le point de départ d'une étude trés étendue de composés sulfurés qui gravitent autour de l'acide sulfocarbamique $H^2N.CS.SH$, plus ou moins fortement substitué. Voici comment : dissoute dans l'alcool absolu, puis traitée par l'iodure de méthyle, cette carbothialdine donne, sous l'influence d'une douce chaleur, du diéthylformal et un composé iodé $C^4H^{10}NS^2I$ qui cristallise par refroidissement et qui n'est autre que l'iodhydrate d'une base $C^4H^9NS^2$. Cette base est elle-méme le premier terme des éthers imidodithiocarboniques.

$$RN:C\left\langle\begin{matrix}SR_1\\SR_2\end{matrix}\right., \quad \text{soit} \quad CH^3N:C\left\langle\begin{matrix}SCH^3\\SCH^3\end{matrix}\right..$$

Elle prend naissance par la série des réactions suivantes :

$$\text{A.}\quad S:C\left\langle\begin{matrix}N-CH^3\\ \quad\diagdown CH^2\\ S-N-CH^3\\ \quad\quad \| \\ \quad\quad CH^2\end{matrix}\right. + 4C^2H^5OH = S:C\left\langle\begin{matrix}NH.CH^3\\S-NH^3.CH^3\end{matrix}\right. + 2CH^2(OC^2H^5)^2;$$

Diméthylformocarbothialdine. — Méthylthiosulfocarbamate de méthylamine.

$$\text{B.}\quad S:C\left\langle\begin{matrix}NH.CH^3\\S.NH^3CH^3\end{matrix}\right. + CH^3I = S:C\left\langle\begin{matrix}NH.CH^3\\S.CH^3\end{matrix}\right. + CH^3NH^2.HI;$$

Méthylthiosulfocarbamate de méthyle.

$$\text{C.}\quad S:C\left\langle\begin{matrix}NH.CH^3\\SCH^3\end{matrix}\right. + CH^3I = \left.\begin{matrix}I\\CH^3\end{matrix}\right\rangle S:C\left\langle\begin{matrix}NH.CH^3\\SCH^3\end{matrix}\right. = CH^3S.C\left\langle\begin{matrix}NCH^3,HI,\\SCH^3\end{matrix}\right.$$

Méthylimidodithiocarbonate de méthyle.

J'ai vérifié ce processus en partant non plus de carbothialdines, mais des sulfocarbamates d'amines primaires $RHN.CS.S.NH^3R$.

Ces sulfocarbamates se conduisent comme des sels d'amines ; on peut, d'ailleurs, les remplacer par des sels alcalins. La réaction conduit alors dans un premier stade B aux éthers thiosulfocarbamiques ou thiosulfouréthanes ; une deuxième molécule d'iodure alcoolique fait passer ceux-ci à l'état d'éthers imidodithiocarboniques par l'ensemble de réactions C.

Il est remarquable que, dans ces réactions, les substitutions ne se font jamais sur l'azote, elles se font toujours sur le soufre.

En partant alors non plus seulement d'amines primaires, mais d'ammoniaque ou d'amines secondaires, le champ des expériences s'est élargi, de sorte que j'ai fini par étudier les classes de corps suivantes :

Thiosulfocarbamates métalliques	NH^2..., NR_1H..., NR_1R_2 CS.SM
Ethers thiosulfocarbamiques	NH^2..., NR_1H..., NR_1R_2.CS.SR
Ethers sulfocarbamiques	NH^2..., NH_1H..., NR_1R_2.CS.OR
Ethers imidodithiocarboniques.	HN..., RN : C(SR_1)(SR_2)
Ethers imidothiocarboniques	RN : C(SR_1)(OH_2)
Xanthates métalliques.	RO.CS.SM

1. Thiosulfocarbamates métalliques [77, 80].

Au lieu de combiner le sulfure de carbone à deux molécules d'amines pour former les thiosulfocarbamates d'amines utilisés dans les réactions décrites plus bas, ce qui consomme deux molécules d'amines :

$$2R_1R_2NH + CS^2 = R_1R_2N.CS.S.NH^2R_1R_2,$$
$$2R_1NH^2 + CS^2 = R_1NH.CS.S.NH^3R_1,$$

j'ai pensé que l'on pourrait remplacer une molécule d'amine par une d'alcali et obtenir des thiosulfocarbamates alcalins ou alcalino-terreux. L'expérience réussit parfaitement avec les amines grasses. On a par exemple :

$$CH^3.NH^2 + CS^2 + NaOH = CH^3.NH.CS.SNa + H^2O.$$

Les sels ainsi obtenus cristallisent très bien, sont très solubles dans l'eau ; ils font la double décomposition avec beaucoup de sels métalliques, en donnant des sels remarquables par leur solubilité dans les liquides organiques et souvent aussi par leur forte coloration.

J'ai décrit 18 sels divers issus, tant de l'acide thiosulfocarbamique non substitué $H^2N.CS.SH$, que de cet acide une fois ou deux fois substitué à l'azote, comme par exemple :

$(H^2N.CS^2)^3Co + 2C^2H^6O$	$C^3H^7NH.CS^2Na + 4H^2O$
$(C^6H^5NH.CS^2)^3Co$	$(C^4H^9NH.CS^2)^2Ba + 2H^2O$
$[(CH^3)^2N.CS^2]^3Co$	$[(C^4H^9)^2N.CS^2]^2Ni$, etc.

Les thiosulfocarbamates alcalins et alcalino-terreux sont dissociés hydrolytiquement à la manière ordinaire. Par contre, les sels de cobalt, de nickel, de fer, etc., se comportent en solution benzénique comme de véritables unités organiques, sans trace de dissociation ; ce sont des *complexes internes parfaits*, stables, souvent volatils sans décomposition, dans lesquels les éléments sont fortement dissimulés.

Certains de ces sels, surtout les cobaltiques et les nickeleux, ont une cristallisation remarquablement belle ; ils se combinent souvent aux solvants.

2. Sur les xanthates de cobalt et de nickel ; sur les spectres d'absorption des thiosulfocarbamates et xanthates de cobalt (avec M. L. Compin) [127, 128].

Le xanthate de cobalt possède en solution organique une couleur verte et des propriétés si semblables à celles des thiosulfocarbamates cobaltiques, que nous avons pensé que les xanthates ou alcoylthiosulfocarbonates devaient être des sels cobaltiques $[RO.CS.S]^3Co$ et non des sels cobalteux $[RO.CS.S]^2Co$, bien que formés par double décomposition entre les xanthates alcalins et un sel cobalteux (chlorure, sulfate). C'est ce que nous avons constaté, M. Compin et moi ; on ne trouve de xanthates cobalteux qu'avec les termes élevés de la série, comme pour les thiosulfocarbamates.

Dans les xanthates, O bivalent joue le rôle de N trivalent des thiosulfocarbamates ; les uns et les autres sont des complexes parfaits qu'on pourrait représenter par les formules :

$$[RO.CS.S-]^3Co \quad \text{et} \quad [R^2N.CS.S-]^3Co.$$

L'examen des spectres d'absorption dans la partie visible et leur photographie dans l'ultra-violet ont montré des similitudes remarquables : par exemple $[C^6H^5CH^2.O.CS.S.]^3Co$ et $[(CH^3)^2N.CS.S]^3Co$ donnent des spectres à peine différents. La partie commune $[-CS.S]^3Co$ de la molécule imprime à la totalité ses caractéres dominants.

3. Éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines secondaires ou N-dialcoyl-thiosulfo-uréthanes $R_1R_2N.CS.SR$ [62, 63, 66, 67, 80, 99].

On obtient ces corps, dans la série grasse, par action des éthers halogénés sur les combinaisons du sulfure de carbone avec deux molécules d'amine (I) ou avec une molécule d'amine et une d'alcali (II) ; dans la série aromatique, en faisant cette réaction sur la combinaison du sulfure de carbone avec une molécule d'amine et une d'ammoniaque (III) ; ou enfin dans les deux séries, par action des amines secondaires sur les éthers dithiosulfocarboniques (IV).

(I). $R_1R_2N.CS.SNH^2R_1R_2 + XR = R_1R_2N.CS.SR + NH^2RR.X.$
(II). $R_1R_2N.CS.SNa + XR = R_1R_2N.CS.SR + XNa.$
(IV). $R_1R_2N.CS.SNH^4 + XR = R_1R_2N.CS.SR + XNH^4.$
(III). $R_1R_2NH + CS(SR)^2 = R_1R_2N.CS.SR + R.SH.$

On obtient ainsi des corps généralement solides, fusibles à température peu élevée, insolubles dans l'eau ou à peu près, solubles dans les liquides organiques. Ils distillent sans décomposition même au-dessus de 300°. Leur réactivité est pour ainsi dire nulle.

4. Ethers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires ou N-alcoyl-thiosulfo-uréthanes $R_1NH.CS.SR$ [64, 67, 99].

Ces corps se forment par une série de réactions toutes parallèles aux précédentes; mais dans les réactions où l'on emploie un éther halogéné, il faut avoir soin de se limiter à une molécule d'éther, une deuxième engendrant les éthers imidothiocarboniques; il faut, de même, n'employer qu'une molécule d'amine lorsqu'on effectue la synthèse au moyen d'un éther dithiosulfocarbonique, car une deuxième engendrerait une sulfourée symétrique.

A l'inverse des dérivés d'amines secondaires, ces éthers sont très actifs; ils réagissent sur l'ammoniaque, les amines primaires ou secondaires pour donner des urées sulfurées (p. 66). L'anhydride acétique les acétyle, les éthers halogénés les changent en éthers imidodithiocarboniques (p. 61).

Les oxydants doux, comme l'iode, attaquent ceux dont le radical azoté est aromatique, comme s'ils avaient la formule tautomère $R_1N:C(SH)SR$ et les changent en disulfures d'isotbiurams $[R_1N:C(SR).S-]^2$.

La distillation les scinde en sulfocarbimides et mercaptans : $R_1NH.CS.SR = R_1N:CS + HSR$.

5. Ethers thiosulfocarbamiques dérivés de l'ammoniaque ou thiosulfo-uréthanes $H^2N.CS.SR$ [65, 67, 99].

On obtient les éthers de cet ordre en faisant agir une molécule d'éther halogéné sur le thiosulfocarbamate d'ammonium cristallisé :

$$NH^2.CS.SNH^4 + XR = NH^2.CS.SR + X.NH^4.$$

La formation du premier terme $NH^2.CS.SCH^3$ a pu aussi être constatée dans la réaction de l'ammoniaque sur le sulfodithiocarbonate de méthyle $CS(SCH^3)^2$; on croyait que cette réaction engendrait uniquement du sulfocyanure d'ammonium.

Tous ces thiosulfo-uréthanes cristallisent bien; ils fondent à basse température; ils ne distillent pas sans décomposition. Ils sont peu solubles dans l'eau, très solubles dans les dissolvants organiques usuels.

Les alcalis, les amines, primaires ou secondaires, les décomposent en mercaptans et sulfocyanures ; par exemple :

$$NH^2.CS.SR + NHR_1R_2 = NCSH, NHR_1R_2 + HSR;$$

par conséquent sans former d'urées sulfurées, comme le font les dithiouréthanes N-monosubstitués.

Les anhydrides et les chlorures d'acides les transforment en acidyldithiouréthanes $R_1CO.NH.CS.SR$.

6. Éthers sulfocarbamiques ou sulfouréthanes $H^2N...$, $R_1HN...$, $R_1R_2N.CS.OR$ [95, 99, 106].

Nous avons montré, M. Schving et moi, que ces sulfouréthanes pouvaient uniformément s'obtenir par l'action de l'ammoniaque, des amines primaires et des amines secondaires sur des éthers carboniques sulfurés des types RO.CS.SR et RO.CS.OR. L'action de l'ammoniaque et de quelques amines secondaires avait été déjà étudiée.

Nous avons noté tout particulièrement que les dialcoylsulfouréthanes $R_1R_2N.CS.OR$ étaient, comme les uréthanes bisulfurés, incapables de réagir avec une nouvelle molécule d'amine. Ces dialcoylsulfouréthanes sont importants parce qu'ils sont *oxyluminescents* (p. 72). J'ai montré qu'on pouvait encore les produire par d'autres réactions :

1° $R_2R_1N.CS.Cl + NaOR = R_2R_1N.CS.OR + ClNa$
2° $(R_2R_1N.CS)_2S + NaOR = R_2R_1N.CS.OR + R_2R_1N.CS.SNa$
3° $R_2R_1NH + Cl.CS.OR = R_2R_1N.CS.OR + ClH.$

La dernière réaction s'effectue aussi avec les amines primaires ; Klason l'avait déjà réalisée avec l'ammoniaque.

7. Éthers alcoyl ou aryl-imidodithiocarboniques $RN : C(SR_1)(SR_2)$ [13, 14, 59, 60, 61, 63, 67].

Leur préparation diffère un peu suivant que l'on veut arriver à des éthers symétriques à radical azoté gras, ou à des éthers mixtes, ou enfin à des éthers à radical aromatique.

Pour les éthers symétriques à radical gras $RN : C(SR_1)^2$, on fait réagir à froid, successivement, en solution alcoolique, deux molécules d'amine primaire grasse, une molécule de sulfure de carbone et deux molécules d'un éther halogéné (équations B et C, p. 57). On peut remplacer avantageusement l'alcoylthiosulfocarbamate d'amine par un thiosulfocarbamate alcalin dérivé d'une amine primaire (p. 58). L'éther imidé est déplacé de son sel ensuite par un alcali.

Pour les éthers mixtes, on prépare préalablement le thiosulfouréthane RNH.CS.SR_1 par action d'une première molécule d'éther halogéné IR_1, puis on l'isole et on le fait réagir à froid sur une deuxième molécule d'éther balogéné IR_2, ce qui fournit l'iodhydrate RN : C(SR_1)(SR_2),HI, dont on sépare la base par un alcali.

Les sels des éthers à radical azoté aromatique se forment très lentement si on fait réagir à froid un éther halogéné sur un thiosulfouréthane ; il vaut mieux opérer en milieu alcalin, car il se produit alors un sel de forme tautomère (dithiouréthane) qui réagit quantitativement et très rapidement. Exemple :

$$C^6H^5N : C(SCH^3)SNa + ICH^3 = C^6H^5N : C(SCH^3)^2 + INa.$$

Les éthers imidodithiocarboniques sont pour la plupart des liquides mobiles, réfringents, parfaitement incolores jusqu'en C^7, à peine jaunâtres au-dessus ; ils possèdent une odeur forte assez difficile à définir, sont insolubles dans l'eau, solubles dans les liquides organiques, inattaquables par les alcalis. Le premier terme $CH^3N : C(SCH^3)^2$ bout à 192° et a pour densité $D_4^0 = 1{,}138$; les points d'ébullition des homologues croissent lentement, tandis que la densité diminue ; ainsi $C^3H^{14}N : C(SC^2H^5)^2$ bout à 260° et a $D_4^0 = 0{,}979$.

Les éthers imidodithiocarboniques sont des *bases* faibles, monobasiques au méthylorange ; les iodhydrates cristallisent parfois, mais les picrates, chloromercurates et chloroplatinates cristallisent presque tous.

Les acides étendus, à 100°, décomposent rapidement les éthers imidodithiocarboniques avec formation d'un sel de l'amine génératrice et d'éther dithiocarbonique. Exemple :

$$C^2H^5N : C(SCH^3)^2 + ClH + H^2O = C^2H^5NH^2.ClH + CO(SCH^3)^2.$$

Les actions de l'acide nitrique, du sodium en présence d'alcool absolu, du chlorure mercurique, du chlorure de platine et du nitrate d'argent, ainsi que des acides étendus, conduisent toutes à des résultats en accord immédiat avec la formule de constitution adoptée.

8. Éthers imidodithiocarboniques HN : C(SR)(SR_1) [65, 67].

Les sels de ces éthers prennent naissance dans l'action des éthers halogénés sur les thiosulfouréthanes issus du sulfocarbamate d'ammonium :

$$NH^2.CS.SR + XR_1 = NH : C(SR)(SR_1), HX.$$

— On obtient ainsi des sels bien cristallisés, solubles dans l'eau froide, dont on peut séparer les bases par les alcalis ou l'ammoniaque sous

forme de liquides d'une odeur très spéciale, facilement décomposables; la chaleur les scinde en le mercaptan le plus volatil qui puisse se former, et éther sulfocyanique (celui-ci se trimérise dans le cas du dérivé diméthylé); ainsi, on a :

$$NH : C(SCH^3)(S.CH^2.C^6H^5) = N \vdots C.S.CH^2.C^6H^5 + HS.CH^3.$$

Abandonnés au contact prolongé d'un alcali, ces bases se décomposent en mercaptide alcalin et éther sulfocyanique; celui-ci subit ensuite la décomposition qui lui est propre et l'on a finalement :

$$2NH : C(SR)^2 + 5KOH = 2RS.K + RS.SR + NH^3 + CNK + CO^3K^2 + 2H^2O.$$

Les picrates de ces éthers sont cristallisés; traités par l'ammoniaque ou les alcalis fixes à chaud, ils donnent la réaction des isopurpurates, par suite de la formation de cyanures exposée ci-dessus.

La solution aqueuse des sels se transforme rapidement à 100° en sel d'ammonium et éther dithiocarbonique $CO(SR)(SR_1)$.

L'anhydride acétique réagissant sur les iodhydrates produit une régression vers le thiosulfouréthane qui s'acétyle par le fait même :

$$HI,NH : C(SR)^2 + (CH^3CO)^2O = CH^3CO.NH.CS.SR + CH^3CO^2H + RI.$$

L'acide azoteux donne des dérivés nitrosés bleu intense, fort instables.

9. Éthers imidothiocarbaoniques de la série grasse $RN : C(OR_1)(SR_2)$ [98].

On connaissait, avant mes recherches, quelques éthers issus de bases aromatiques. On se procure aisément les éthers issus des bases aliphatiques, en faisant réagir les éthers halogénés sur les sels de sodium des éthers sulfocarbamiques supposés sous leur forme tautomère. Ces sels résultent eux-mêmes de l'union des sulfocarbimides et des alcoolates de sodium. Exemple :

$$CH^3N : C : S + NaOCH^3 = CH^3N : C\begin{cases} SNa \\ OCH^3 \end{cases};$$

$$CH^3N : C\begin{cases} SNa \\ OCH^3 \end{cases} + ICH^3 = CH^3N : C\begin{cases} SCH^3 \\ OCH^3 \end{cases} + INa.$$

Les éthers imidothiocarboniques sont des liquides incolores, mobiles, d'une odeur forte rappelant celle des éthers disulfurés, bouillant 50° plus bas que ces derniers, moins denses, etc. Ce sont des *bases* faibles. Les acides étendus les hydrolysent en sel d'amine et éthers thiocarboniques.

10. Thermochimie des dérivés sulfocarbamiques [66, 67].

Parmi les recherches thermochimiques exécutées sur les composés sulfurés, je ne retiendrai ici que celles où je me suis attaché à comparer les chaleurs de formations de quelques composés isomériques appartenant à la catégorie des éthers thiosulfocarbamiqnes $R^2N.CS^2R$ et des éthers imidodithiocarboniques $RN : C(SR)^2$. Voici les résultats :

FORMULE	CONSTITUTION	CHALEUR de formation	CONSTITUTION	CHALEUR de formation
—	—	—	—	—
$C^4H^9NS^2$	$CH^3N : C(SCH^3)^2_{liq}$. .	$0^{Cal},75$	$(CH^3)^2N.CS^2CH^3_{sol}$. .	$+ 16^{Cal},0$
$C^5H^{11}NS^2$	$C^2H^5N : C(SCH^3)^2_{liq}$. .	$3^{Cal},15$	$(CH^3)^2N.CS^2C^2H^5_{liq}$. .	$11^{Cal},2$
$C^5H^{13}NS^2$	$CH^3N : C(SC^2H^5)^2_{liq}$.	$7^{Cal},15$	$(C^2H^5)^2N.CS^2CH^3_{liq}$. .	$25^{Cal},8$

La chaleur de formation des éthers imidodithiocarboniques est plus faible que celle des dithiouréthanes et il y a lieu de demander pourquoi ces derniers ne se forment pas de préférence, pourquoi on n'a pas la réaction I au lieu de la réaction II :

$$\text{(I).} \quad CH^3NH.CS.SCH^3 + CH^3I = (CH^3)^2N.CS^2CH^3 + IH;$$
$$\text{(II).} \quad CH^3NH.CS.SCH^3 + CH^3I = CH^3N : C(SCH^3) + IH.$$

A cela, on peut répondre que dans le second cas l'acide iodhydrique reste uni à l'éther imidodithiocarbonique qui est une base, ce qui ajoute 36^{Cal} à la chaleur de réaction et établit le plus grand dégagement de chaleur précisément en faveur de l'éther imidodithiocarbonique. Il y a donc là aussi accord entre l'expérience et les prévisions thermochimiques; il est infiniment probable que cette explication est valable pour les innombrables cas où l'alcoylation porte sur le soufre et non sur l'azote.

III. Action de l'ammoniaque et des amines sur les éthers carboniques sulfurés [99].

Nous avons fait, M. Schving et moi, l'examen d'ensemble systématique des réactions de l'ammoniaque et des amines sur les cinq types possibles d'éthers carboniques sulfurés :

$$CS\begin{matrix} SR_1 \\ SR \end{matrix} \quad CS\begin{matrix} SR_1 \\ OR \end{matrix} \quad CS\begin{matrix} OR_1 \\ OR \end{matrix} \quad CO\begin{matrix} SR_1 \\ SR \end{matrix} \quad CO\begin{matrix} SR_1 \\ OR \end{matrix}.$$

On n'avait guère, avant nous, examiné que l'action de l'ammoniaque. Nous avons trouvé qu'*une molécule* d'ammoniaque, d'amine primaire ou secondaire, réagissant sur ces éthers, conduisait toujours à un uréthane (1) :

$$(O,S):C\begin{cases}(O,S)R_1\\(O,S)R'_1\end{cases} + R_2R_3NH = (O,S):C\begin{cases}(O,S)R_1\\NR_2R_3\end{cases} + H(O,S)R'_1.$$

Cette équation est *l'expression générale de dix-huit réactions*, avec la seule condition que ce soit un mercaptan HSR', qui parte lorsque c'est possible ; R_2 et R_3 peuvent être ou H ou des radicaux carbonés.

Si, maintenant, on fait réagir une deuxième molécule de la même base sur l'uréthane d'abord formé, celui-ci subit un sort variable :

Avec l'ammoniaque, on a de l'urée ordinaire, si l'on part des éthers contenant CO ; on a du sulfocyanate d'ammonium et non de la sulfourée, si l'on part des éthers contenant CS ;

Avec les amines primaires, il y a trois cas : 1° on a une urée sulfurée bisubstituée symétrique $R_2NH.CS.NHR_2$, uniquement si l'on part des éthers sulfodithiocarboniques $RS.CS.SR_1$; 2° on a une urée symétrique bisubstituée $R_2NH.CO.NHR_2$, si l'on part des uréthanes issus des éthers carbonylés, ce qui est normal ; 3° on a les mêmes urées, si l'on part des uréthanes $R_2NH.CS.OR_1$, issus des éthers sulfocarbonylés $S:C(OR_1)^2$ et $S:C(SR'_1)(OR_1)$, ce qui est une réaction irrégulière ;

Les amines secondaires ne réagissent plus sur les uréthanes N-dialcoylés obtenus dans la première étape ; ceux-ci sont comme bloqués et toute réaction régulière ultérieure est impossible.

IV. PRÉPARATIONS DES SULFOCARBIMIDES DE LA SÉRIE GRASSE [77].

Les procédés de préparation classiques des sulfocarbimides de la série grasse à partir des combinaisons sulfocarboniques des amines primaires exigent l'emploi de deux molécules d'amine pour produire une molécule de sulfocarbimide. En outre, les rendements sont souvent assez faibles par rapport à la théorie. J'ai proposé une modification consistant à détruire les thiosulfocarbamates alcalins (p. 58) par

(1) Par (O,S) nous entendons que le soufre peut remplacer l'oxygène atome par atome.

l'hydroxy-acétate de plomb au lieu de bichlorure de mercure. Les rendements sont excellents. On a dès lors :

$$\begin{matrix} {}^{R}_{H}\big|N - CS & S - & Na \\ HO - & Pb - & CO^2CH^3 \end{matrix} = RN : CS + H^2O + PbS + CH^3CO^2Na.$$

V. PRÉPARATIONS DES SULFO-URÉES [64, 67].

SULFOURÉES ET ISOSULFOURÉES (ÉTHERS IMIDOTHIOCARBAMIQUES) TÉTRALCOYLÉES [100].

On obtient à volonté des sulfourées monosubstituées, disubstituées, symétriques ou trisubstituées, en faisant réagir l'ammoniaque, les amines primaires ou les amines secondaires sur les éthers thiosulfocarbamiques monosubstitués à l'azote :

$$\begin{aligned} R_1NH.CS.SR + NH^3 &= HSR + R_1NH.CS.NH^2, \\ \text{»} \quad + NH^2R_2 &= \text{»} + R_1NH.CS.NHR_2, \\ \text{»} \quad + NHR_2R_3 &= \text{»} + R_1NH.CS.NR_2R_3. \end{aligned}$$

Ces genres de sulfourées avaient été déjà préparés en assez grand nombre par d'autres méthodes; par contre, on ne connaissait dans la série grasse qu'une sulfourée tétralcoylée vraie, la tétraméthylsulfourée $S:C[N(CH^3)^2]^2$ préparée par MM. BILLETER et BERTHOUD; et une isosulfourée tétralcoylée, la tétréthyl-isosulfourée $C^2H^5S.C(:NC^2H^5)N(C^2H^5)^2$, prise, d'ailleurs, à tort jusqu'ici pour une sulfourée vraie.

J'ai décrit les préparations des deux classes d'urées tétrasubstituées, vraies et iso-, ainsi que leurs propriétés, réactions, etc.

La tétraméthylsulfourée vraie est en cristaux incolores; les homologues éthylés et propylés sont des liquides un peu épais, à peine jaunâtres. Ce sont des corps *neutres*, à points d'ébullition élevés.

Les isosulfourées ou éthers imidothiocarbamiques tétralcoylés $RS.C(:NR)NR^2$ sont des liquides incolores, d'odeur rappelant celle des éthers imidocarboniques sulfurés. Ce sont des corps *basiques*, saturant un éq. d'acide, à points d'ébullition inférieurs à ceux de leurs isomères.

Les unes et les autres se combinent à l'iodure de méthyle.

VI. ÉTHERS CHLOROSULFOCARBONIQUES [106].

J'ai indiqué les meilleures conditions pour obtenir les trois premiers termes des éthers chlorosulfocarboniques de la série grasse, Cl.CS.OR,

dont le premier, seul, avait été préparé à l'état impur par Klason. Parmi les propriétés étudiées, il convient de signaler leur oxyluminescence et pour $Cl.CS.OC^2H^5$, sa décomposition rapide en $COS + C^2H^5Cl$ sous l'influence de la lumière.

VII. SULFO-ÉTHERS-SELS OU ÉTHERS THIONIQUES [107].

Trois éthers thioniques R.CS.OR', ou éthers-sels sulfurés à l'atome d'oxygène doublement lié, venaient d'être préparés par Motooki Matsui par action de l'hydrogène sulfuré sur les imino-éthers, lorsque je reconnus la phosphorescence de certains composés sulfurés. Je tentai une nouvelle synthèse de cette classe d'éthers au moyen des éthers chlorosulfocarboniques et des organomagnésiens mixtes :

$$RMgI + Cl.CS.OR' = R.CS.OR' + MgICl.$$

Ce procédé m'a permis de préparer neuf éthers sulfurés.

Ce sont des liquides jaune pâle, bouillant 30 degrés environ plus haut que les éthers-sels correspondants, d'odeur forte, ozonée et piquante pour les premiers termes ; ces premiers termes, ainsi que le benzoate de méthyle, fument à l'air et luisent dans l'obscurité. Quelques réactions spéciales ont été étudiées au cours de ces recherches.

VIII. THIALDINES [12, 13, 35, 36, 37, 66, 83].

L'hydrogène sulfuré réagit facilement sur la triméthyltriméthylènetriamine ; il se forme du sulfhydrate de méthylamine et de la méthylformothialdine cristallisée ; cela se traduit par le remplacement de >N.CH³ par —S—:

$$\begin{array}{ccc} & CH^3.N & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CH^3.N & & N.CH^3 \\ & CH_2 & \end{array} + 4H^2S = \begin{array}{ccc} & CH^3.N & \\ CH^2 & & CH^2 \\ S & & S \\ & CH^2 & \end{array} + 2H^2S, NH^2.CH^3.$$

La même action sur l'éthylidène-imine en solution chloroformique donne naissance à un composé monosulfuré biazoté, liquide, bouillant à 110° sous 25 millimètres, formant un hydrate à $2H^2O$, fusible à 70° ; ce composé liquide, par une réaction plus prolongée, donne, d'ailleurs, naissance à la thialdine ordinaire. Les relations de ces substances sont

d'une extrême simplicité, si l'on part de la formule cyclique de l'éthylidène-imine antérieurement démontrée (p. 42).

```
        NH                        NH                        NH
CH³.CH/  \CH.CH³        CH³.CH/  \CH.CH³        CH³.CH/  \CH.CH³
    |      |                |      |                |      |
   HN\    /NH              HN\    /S                S\    /S
      CH.CH³                  CH.CH³                  CH.CH³.
```

Ethylidène-imine. — Corps liquide. — Thialdine.

Si on cherche à préparer la formothialdine par des procédés analogues, on échoue pour la raison bien simple que la méthylène-imine n'existe pas. Toutefois, en faisant réagir dans des conditions bien déterminées l'aldéhyde formique sur le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une substance magnifiquement cristallisée, fondant à 198°, de composition $C^5H^{10}N^2S^2$. Cette substance, ou *pentaméthylène-diamine-disulfine*, prend naissance d'après une réaction simple à formuler :

$$5\,CH^2O + 2\,NH^4.SH = 5\,H^2O + (CH^2)^5N^2S^2.$$

Les chaleurs de formation de la thialdine, de la méthylformothialdine et de la pentaméthylène-diamine-disulfine ont été déterminées.

IX. SULFURE D'ÉTHYLÈNE ET HOMOLOGUES

Ces recherches ont eu leur point de départ dans des tentatives de synthèse de l'ypérite ou sulfure d'éthyle ββ-dichloré $S(CH^2.CH^2.Cl)^2$, faites en 1917. Elle furent sans résultat utile à ce point de vue, mais cependant assez intéressantes pour être complétées, la paix venue.

1. Sur le chlorure de brome; sa combinaison avec l'éthylène [129]. Action des chloro-iodo, bromo-iodo et diiodo-éthane 1.2. sur les sulfures de sodium [130] (avec M. L. Ville).

On sait que le chlorure ou le bromure d'éthylène agissant sur le sulfure neutre de sodium donnent naissance à des masses amorphes mal définies, beaucoup plus condensées certainement que le sulfure d'éthylène auquel on pourrait s'attendre en vertu de la réaction :

$$Cl.CH^2.CH^2.Cl + SNa^2 = 2\,ClNa + \underbrace{CH^2.CH^2}_{S}.$$

Si l'on n'emploie que la moitié de sulfure alcalin en vue de la réaction :

$$S\begin{cases} Na + Cl.CH^2.CH^2.Cl \\ Na + Cl.CH^2.CH^2.Cl \end{cases} = S\begin{cases} CH^2.CH^2Cl \\ CH^2.CH^2Cl \end{cases} + 2\,ClNa,$$

on obtient les mêmes produits amorphes, l'excédent de chlorure étant inutilisé.

On pouvait alors se demander si un corps dissymétrique comme $Cl.CH^2.CH^2.Br$ en réagissant par son brome seul ne conduirait pas directement au sulfure dichloré :

$$S\begin{matrix} \diagup Na + Br.CH^2.CH^2.Cl \\ \diagdown Na + Br.CH^2.CH^2.Cl \end{matrix} = S\begin{matrix} \diagup CH^2.CH^2Cl \\ \diagdown CH^2.CH^2Cl \end{matrix} + 2BrNa.$$

On n'obtient là encore que des sulfures d'éthylène polymérisés; toutefois, la préparation du chlorobromure nécessaire à ces expériences nous a suggéré, à Ville et à moi, quelques réflexions sur le chlorure de brome. Les recherches physico-chimiques relatives à ce dernier corps concluent formellement à son inexistence en tant que combinaison chimique. Or, on prépare si aisément le chlorobromure d'éthylène avec l'éthylène et le chlorure de brome que cette conclusion est inadmissible. Même si l'on suppose que le chlorure de brome est très dissocié en $Cl^2 + Br^2$, la prédominance du chloro-bromure formé oblige à admettre que le peu de chlorure de brome surexistant se combine plus vite à l'éthylène que ses constituants. On se trouve ici en présence d'un cas où l'épreuve chimique démontre l'existence d'une combinaison que les données physico-chimiques ne laissent pas percevoir.

Si l'on accentue la dissymétrie en ayant recours au chloro-iodure d'éthylène, on ne réussit pas davantage à obtenir le sulfure d'éthyle β-β-bichloré. La réaction suit un tout autre cours : il y a dépôt de soufre, dégagement d'éthylène et formations de sels alcalins, tout comme si les halogénes étaient libres :

$$\begin{matrix} Cl.CH^2.CH^2.I \\ + Na.S.Na \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ | \\ Na \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2 : CH^2 \\ \\ \end{matrix} + \begin{matrix} I \\ | \\ Na \end{matrix} + S.$$

Cette réaction est caractéristique des corps iodés, comme nous l'avons constaté; le bromo-iodure et le di-iodure d'éthylène se conduisent de la même façon.

2. Sur le sulfure d'éthylène [131]. Sur deux homologues du sulfure d'éthylène : le thiopropane et le thiobutane 1.2 (avec M. P. Jaffeux) [132]. Recherches sur les sulfures d'éthylène 1.2 (avec M. S. Eschenbrenner) (145).

Devant ces échecs, je me suis demandé s'il ne serait pas possible d'appliquer au chloro-sulfocyanate d'éthylène considéré comme un sulfocyanate d'éthyle β-chloré $NCS.CH^2.CH^2Cl$ une réaction caractéristique des

sulfocyanates d'alcoyles : Löwig a montré, en 1856, que sous l'influence du sulfure de sodium le sulfocyanate d'éthyle se transformait en sulfure neutre; n'en serait-il pas de même du sulfocyanate d'éthyle β-chloré, d'après les équations semblables suivantes?

$$S\left\langle\begin{array}{l}Na + CNS.CH^2.CH^3\\ Na + CNS.CH^2.CH^3\end{array}\right. = S\left\langle\begin{array}{l}CH^2.CH^3\\ CH^2.CH^3\end{array}\right. + 2\,CNS.Na;$$

$$S\left\langle\begin{array}{l}Na + CNS.CH^2.CH^2Cl\\ Na + CNS.CH^2.CH^2Cl\end{array}\right. = S\left\langle\begin{array}{l}CH^2.CH^2Cl\\ CH^2.CH^2Cl\end{array}\right. + 2\,CNS.Na.$$

Pas encore. La réaction a suivi un tout autre cours. Elle a conduit au sulfure d'éthyléne monomére encore inconnu, en vertu de la réaction :

$$\begin{array}{l}CNS.CH^2.CH^2Cl\\ + Na - S - Na\end{array} = CNS.Na + \begin{array}{c}CH^2.CH^2\\ \llcorner S \lrcorner\end{array} + ClNa.$$

On obtient tout aussi bien ce sulfure en décomposant du disulfocyanate d'éthyléne. Enfin, la réaction a pu être étendue au chlorosulfocyanate et au disulfocyanate de propyléne 1.2 ainsi qu'au bromosulfocyanate et au disulfocyanate de butyléne 1.2. Bref, l'existence de trois sulfures :

$$\begin{array}{c}CH^2.CH^2,\\ \llcorner S \lrcorner\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH^3.CH.CH^2,\\ \llcorner S \lrcorner\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH^3.CH^2.CH.CH^2.\\ \llcorner S \lrcorner\end{array}$$

a été prouvée. Ce résultat est d'autant plus intéressant que jusqu'ici on n'avait pu préparer les sulfures correspondant aux oxydes d'éthyléne 1.2. Bien mieux, récemment, un savant russe, Gritchkevitch-Trokhimovski, à la suite de la préparation de sulfures cycliques à chaîne carbonée plus longue, avait, avec ses éléves, cru que la chaîne hétérocyclique à trois chaînons dont deux de carbone et un de soufre, ne devait pas pouvoir exister. Des arguments de cet ordre avaient d'ailleurs cours dans la Science, et l'on attribuait même cette impossibilité à une trop grande dimension de l'atome de soufre (V. Meyer, Wunderlich).

Le sulfure d'éthylène (éb. 55°) et ses homologues (éb. 77° et 105°) sont des liquides incolores, d'odeur forte, plus volatils que les sulfures isoméres à chaîne cyclique plus longue, plus légers qu'eux, etc. Leurs propriétés générales cadrent très bien avec celles qui ont été décrites pour les composés organiques, p. 71.

Leurs propriétés chimiques ont été examinées sommairement d'abord puis un peu plus en détail, avec M. Eschenbrenner.

Nous avons étudié l'oxydation du sulfure d'éthylène (formation principale d'acide acéto-sulfonique $SO^3H.CH^2.CO^2H$), sa polymérisation par l'acide acétique, l'ammoniaque, la pyridine, l'action de l'azotate d'argent,

celle de l'acide chlorhydrique. Cette dernière peut être régularisée et conduit aux composés :

$$HS.CH^2.CH^2Cl \text{ et } HS.CH^2.CH^2.S.CH^2.CH^2.Cl,$$

analogues à ceux que Wurtz avait obtenus avec l'oxyde d'éthylène. Nous avons aussi fait réagir ClH sur le sulfure de butylène et obtenu un chloro-butane-thiol.

X. RECHERCHES SUR LES CHLOROSULFURES DE CARBONE ; DÉCOMPOSITION EN PRÉSENCE DE FER [146].

Lorsqu'on met du fer dans le mélange provenant de la chloruration incomplète du sulfure de carbone, mélange qui contient du tétrachlorosulfure de carbonne $CSCl^4$, avec du chlorure de soufre et du sulfure de carbone, il se dépose du soufre en même temps qu'il se forme du tétrachlorure de carbone et du trisulfure de trichlorométhyle. La réaction est d'ordre catalytique, le fer ne changeant presque pas de poids.

M. Giron et moi avons constaté que le fer est susceptible de provoquer des réactions sur le tétrachlorosulfure de carbone, sur le dichlorosulfure et son dimère, sur le trisulfure de trichlorométhyle, etc., pris à l'état pur, c'est-à-dire sur les divers types de chlorosulfures de carbone. Le résultat constant est la formation de tétrachlorure de carbone. Ces faits sont parallèles à ceux que l'on observe dans la préparation industrielle du tétrachlorure de carbone par le chlorure de soufre et le sulfure de carbone en présence de fer.

XI. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES COMPOSÉS ORGANIQUES SULFURÉS [109, 112].

Ayant manipulé des centaines de composés organiques sulfurés, nouveaux ou non, j'ai mis à profit ma connaissance de ces corps pour faire ressortir les caractères généraux de leurs propriétés physiques.

Volatilité. — La substitution du soufre à l'oxygène élève le point d'ébullition des composés, excepté quand elle a lieu dans l'oxhydrile de l'eau et des premiers termes des alcools, phénols et acides.

Densité. — Les composés sulfurés ont une densité supérieure à celle des composés oxygénés correspondants (deux composés minéraux, H^2S et $PSCl^3$, font exception).

Couleur. — A part de très rares exceptions, les composés sulfurés colorés ont un ou plusieurs atomes de soufre doublement lié; cette condition, pour ainsi dire nécessaire, n'est pas toujours suffisante; à côté du soufre doublement lié, il doit y avoir certains groupes auxochromes qui favorisent le développement de la couleur.

Réfraction. — Un composé sulfuré donné est plus réfringent que le composé oxygéné correspondant; de deux composés sulfurés isomères, si l'un contient du soufre doublement lié, il est le plus réfringent. On ne peut, pour le moment, donner pour les réfractions atomiques du soufre, des règles d'additivité simple, comparables à celles des composés ternaires en C, H et O.

La coexistence, dans une molécule, de plusieurs atomes de soufre, d'un atome de soufre (ou de plusieurs) et d'atomes d'azote ou d'oxygène, dans des positions déterminées, cause des perturbations parfois considérables. Ainsi, S = présente des réfractions atomiques allant depuis 9,26 dans $S:C:NC^2H^5$, par exemple, jusqu'à 10,75 dans $S:C[N(C^2H^5)^2]^2$. Ce travail n'a eu d'autre ambition que d'appeler l'attention des spécialistes de la réfractométrie sur les composés sulfurés. Déjà MM. Price et Twiss ont montré que la considération des valences secondaires peut apporter quelques éclaircissements aux anomalies constatées.

XII. OXYLUMINESCENCE DES COMPOSÉS SULFURÉS
[95, 97, 99, 106, 107, 108, 114, 138].

J'ai reconnu, chez un assez grand nombre de composés sulfurés organiques, la propriété singulière de fumer à l'air, avec émission de lumière visible dans l'obscurité. Comme cette manifestation lumineuse, dont le phosphore et l'anhydride phosphoreux paraissaient jusqu'ici avoir l'apanage, est la conséquence d'une oxydation, j'ai proposé de la désigner sous le nom d'*oxyluminescence*, afin de laisser au mot phosphorescence son sens très général.

L'oxyluminescence a été constatée chez les composés sulfurés suivants, dont certains étaient connus, tandis que d'autres ont été préparés exprès en vue de la recherche de cette propriété.

Ethers thiosulfocarboniques. . .	$CS(OCH^3)(SCH^3)$; $CS(OC^2H^5)(OCH^3)$; $CS(OCH^3)(SC^2H^5)$ $CS(OC^3H^7)(SCH^3)$; $CS(OC^2H^5)(SC^2H^5)$; $CS(OCH^3)(SC^3H^7)$
Ethers sulfocarbamiques	$CS(OCH^3)N(CH^3)^2$; $CS(OC^2H^5)N(CH^3)^2$; $CS(OCH^3)N(C^2H^5)^2$ $CS(OC^2H^5)N(C^2H^5)^2$; $CS(OCH^3)NC^5H^{10}$
Ethers sulfocarboniques . .	$CS.(OCH^3)^2$; $CS(OCH^3)(OC^2H^5)$
Et. chlorosulfocarboniques .	$Cl.CS.OCH^3$; $Cl.CS.OC^2H^5$; $Cl.CS.OC^3H^7$
Ethers thioniques	$CH^3.CS.OCH^3$; $CH^3.CS.OC^2H^5$; $C^2H^5.CS.OC^2H^5$ $C^4H_4^3.CS.OCH^3$; $C^4H_4^3.CS.OC^2H^5$; $C^6H^5CS.OCH^3$.

Tous ces corps ont un groupement commun — CS.O — Une multitude d'autres corps de constitution différente, connus ou préparés spécialement pour la circonstance, ont été examinés. Aucun de ceux qui ne contenaient que du soufre simplement lié, ou qui, tout en ayant du soufre doublement lié, ne contenaient pas le groupement en question n'a été trouvé oxyluminescent, tout au moins à la température ordinaire. Ce *groupement* apparaît ainsi comme une sorte de *photophore*.

Il existe toutefois une exception remarquable, dont la discussion a permis de préciser davantage la nature du groupement nécessaire. C'est celle que présente le chlorosulfure de carbone $S : CCl^2$ qui, bien que ne possédant pas le groupement oxysulfocarboné, est cependant très fortement oxyluminescent. Cette constatation réduit donc le groupement nécessaire à S : C; on peut encore simplifier.

En effet, d'un côté, ce que nous appelons ordinairement double liaison est bien plutôt une liaison simple avec affinités libres

$$\underset{\vdots}{S} - \underset{\vdots}{C}\!< \text{ au lieu de } S = C\!<;$$

d'un autre côté, on sait que le soufre est un élément essentiellement autocombustible à la température ordinaire (Moissan) et phosphorescent à température élevée (Berzélius, Joubert, Heumann). On conçoit alors que l'oxyluminescence puisse se manifester chez les composés organiques sulfurés, dont le soufre prétendu doublement lié offre à l'oxygène de l'air du soufre mi-libre, mi-combiné et qui, grâce à la nature du reste de la molécule, émettent des vapeurs suffisantes dès la température ordinaire. Ce *reste de molécule* n'apparaît alors que comme une sorte de *support d'un rôle secondaire*.

La légitimité de ces déductions s'est trouvée remarquablement confirmée par l'existence de l'oxyluminescence dans des composés sulfurés dont le carbone est remplacé par du phosphore; $S = C<$ est remplacé par $S = P\!\leqslant$. J'ai constaté l'oxyluminescence dans les dix composés suivants :

$S : PCl^3$; $S : PCl^2(OCH^3)$; $S : PCl^2(OC^2H^5)$; $S : PCl^2(OC^3H^7n)$
$S : PCl(OCH^3)^2$; $S : P(OCH^3)^3$; $S : P(OC^2H^5)^3$; $S : PCl^2C^6H^5$
[$S : P(C^2H^5)^3$ et $S : P(C^6H^5)^3$, ceux-ci à chaud].

Ces faits mettent donc hors de doute l'existence d'une affinité du soufre pour l'oxygène, qui se manifeste spontanément, dès que la constitution des molécules où il est engagé s'y prête.

D'une façon générale, l'émission de lumière est plus vive chez les premiers termes de chaque série, pour faiblir, puis s'annuler dès que le poids moléculaire augmente; l'élévation de température paraît la favoriser.

Une multitude de faits curieux qui n'ont été publiès que tout dernièrement se rattachent à ces phénomènes.

Les combinaisons sulfurèes autoxydables ont toutes du soufre doublement lié, ce qui leur permet de s'adjoindre de l'oxygène pour former une sorte d'ozonide contenant du soufre :

$$\mathrm{RR'C:S} \rightarrow \begin{array}{c}\mathrm{RR'C - S}\\ \quad\ \ | \quad\ |\\ \quad\ \ \mathrm{O - O}\end{array}$$

Cet ozonide se dètruit ensuite en RR'CO et SO, ce dernier se détruisant à son tour avec productions de fumées d'acide sulfurique à l'air humide.

L'autoxydation, quoique spontanée, présente ce caractère étrange de n'intèresser qu'une trés faible quantité de vapeur sulfurèe; elle s'arrête aussitôt, sans que, certainement, aucun équilibre réversible puisse être invoqué. Un mélange d'air qui a lui et fumè, luit et fume de nouveau si on le déverse dans l'air ou si l'on y insuffle de l'air frais. Si on opère en milieu confiné, on voit que la consommation d'oxygéne n'est que de quelques millièmes du volume de l'air et qu'il ne disparaît qu'une faible proportion de corps sulfuré.

La pression d'oxygène nécessaire pour que l'oxyluminescence soit visible est très faible, et il ne semble pas que l'humiditè soit nécessaire. Si l'on dètend dans un ballon vide de l'air ayant servi à autoxyder des corps comme $CSCl^2$, $CSCl\,(OCH^3)$, $CH^3.\ CS.\ OCH^3$, etc., on constate une illumination du ballon récepteur, et celui-ci détendu peut en illuminer un troisième; de l'air frais arrivant dans ces ballons y produit de nouvelles lueurs.

La petite quantité de matière oxydée peut encore être amoindrie ou annulée. Diverses substances, dont l'éther ordinaire, l'aldéhyde, l'essence de térébenthine, etc., empêchent les lueurs et les fumèes à des doses d'ailleurs fort inégales. L'autoxydation n'est que suspendue; elle peut reprendre si on ajoute de l'ammoniaque, à condition toutefois que l'agent retardateur ne soit pas trop abondant. En effet, M. Billeter a montré que les alcalis fixes facilitaient l'oxydation des èthers sulfocarbamiques, et l'ammoniaque celle de la plupart des autres corps sulfurés, sans que d'ailleurs on puisse permuter ces agents, ce qui rend une explication de la limitation bien difficile.

Fait encore plus curieux et plus inattendu, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérianique, favorisent certaines autoxydations que les bases favorisent aussi. Une dose très minime de ces acides fait rèapparaître d'épaisses fumées dans un flacon dont le nuage initial s'est déposè.

Des tubes contenant de l'air ou de l'oxygène avec un excés de corps sulfuré, scellés en 1911-1912 et ouverts en 1922, contenaient encore

presque tout l'oxygène initial (sauf dans le cas de $CSCl^2 + O$). L'arrêt de l'oxydation est donc bien permanent.

Il y a tout lieu d'attribuer la cause de cet arrêt à la substance sulfurée elle-même; elle serait son propre anti-oxygène, ce mot étant entendu dans le sens que MM. Moureu et Dufraisse lui attribuent, mais ce pouvoir s'exercerait seulement à partir d'une certaine limite de concentration de la vapeur, au-dessous de laquelle l'autoxydation serait possible et spontanée; au-dessus de cette limite, certainement inférieure à la tension de vapeur saturante, l'autoxydation s'arrêterait indéfiniment; des dilutions ultérieures la feraient reprendre. En vérité, rien ne s'oppose à ce que la vapeur organique sulfurée joue le rôle de l'éther ou de l'aldéhyde. Certaines substances, comme l'acide acétique, changeraient cette limite.

Le fait que les composés sulfurés autoxydables se protègent en quelque sorte d'eux-mêmes de l'oxydation, permet de penser que ce n'est là qu'un cas particulier et qu'en réalité de nombreuses substances s'autoxydent aussi, mais que le phénomène initial est de beaucoup plus faible et, partant, non perceptible par les procédés qui m'ont servi pour les composés sulfurés. En somme, l'idée qu'une substance peut être son propre anti-oxygène avec une tension de vapeur extrêmement faible revient à dire qu'elle est pratiquement conservable pendant une durée illimitée et que le système, qui, thermodynamiquement, devrait évoluer vers la combustion, est paralysé.

On peut encore tirer du fait qu'il y a des catalyseurs et des retardateurs de l'oxydation, des assimilations qui peuvent s'étendre aux organismes vivants. Eux aussi se garent de la combustion vive par quelque mécanisme auto-protecteur; ils ne se comburent que peu à peu et, à l'occasion, des catalyseurs appropriés entravent ou excitent les phénomènes dont ils sont le siège; certains produisent de la lumière. La multitude des constituants d'un organisme vivant peut, naturellement, revêtir une multiplicité d'aspects dont les composés sulfurés n'offrent qu'un cas très particulier, mais ceux-ci, parmi les corps connus, sont les seuls qui présentent une autoxydation avec chaleur et luminescence, que l'on puisse arrêter ou exciter à volonté par des catalyseurs.

IV. — PRINCIPES NATURELS

SUR L'ESSENCE DE CRISTE-MARINE [87, 96].

La criste marine, *Crithmum maritimum*, L. Omb., posséde une odeur forte, due à la présence d'une essence qui n'avait pas encore été étudiée. J'ai fait exécuter par M. Borde, pharmacien à La Rochelle, une ébauche de fractionnement et de détermination des caractéres généraux de cette essence, puis j'en ai fait moi-méme une analyse plus approfondie.

J'ai trouvé dans l'essence de criste-marine :

1° Du pinéne dextrogyre $C^{10}H^{16}$, ayant le pouvoir rotatoire le plus élevé qu'on ait obtenu avec une essence complexe;

2° Du dipentène $C^{10}H^{16}$ (en réalité, du crithméne);

3° Du paracyméne $C^{10}H^{14}$;

4° Du thymate de méthyle $C^{10}H^{13}O.CH^{3}$;

5° Du diméthoxy – 2 . 3 – méthyléne – dioxy – 4 . 5 – allyl – 1 – benzène $C^{6}H.(CH^{2}.CH{:}CH^{2})_{(1)}(OCH^{3})^{2}_{(2,3)}(O^{2}CH^{2})_{4,5}$ ou apiol d'essence d'aneth (dill-apiol des Allemands).

La présence du *thymate de méthyle* est à souligner; c'est la première fois que l'on a trouvé un éther du thymol dans une essence ; ce fait est d'autant plus remarquable que le thymol et son isomère, le carvacrol, passaient jusqu'ici pour avoir cette particularité de se trouver toujours libres dans les essences, alors que les autres phénols sont très rarement libres et souvent éthérifiés.

Quant à l'apiol d'aneth, que l'on n'avait jusqu'alors signalé que dans des plantes exotiques, il abonde dans l'essence de criste-marine, surtout dans celle des feuilles (40 à 60 p. 100). De l'iso-apiol, en lequel il est transformable, j'ai préparé plusieurs dérivés nouveaux, parmi lesquels l'aldéhyde et l'acide diméthoxy-2-3-méthylène-dioxy-4-5-hydratropiques.

Essences de criste-marine de diverses régions de la France (avec M. de Belsunce) [123]; Nouvelles recherches (avec M. A. Longuet) [153].

Après mes publications sur l'essence de criste-marine récoltée en Charente-Inférieure sur des terrains calcaires, MM. Francesconi et Sernagiotto ont étudié de l'essence d'une plante récoltée en Sardaigne,

à Cagliari. Il y avait des différences aeeez nettes; on pouvait se demander si elles étaient attribuables au terrain ou au climat. Noue avone donc, M. de Belsunce et moi, préparé des essences avec des plantes récoltées en diverses région de la France : au bourg de Batz (Loire-Inférieure) sur du granit; au Cran-aux-Œufs, près du cap Gris-Nez, sur la Manche (Pas-de Calais) sur du terrain argilo-calcaire; à Biarritz (Basses-Pyrénées), enfin à Nice et à Antibes (Alpes-Maritimes) sur du calcaire. Celles qui avaient été récoltées sur la Manche et sur l'Océan se sont montrées assez semblables; la densité, par exemple, était très élevée, et davantage pour l'essence de racine que pour l'essence de tiges et feuilles, elle-même plus dense que celle des grainee. L'essence méditerranéenne s'est montrée beaucoup plus légère et sa densité a été trouvée la même, ou à peu près, dans la racine que dans les tiges et feuilles ou la graine; cette faible densité est due à la pauvreté en apiol et en thymate de méthyle. Il est à noter que l'essence italienne se rapprochait plus des essencee de l'Océan que de celles des Alpes-Maritimee.

Au cours de ce travail, nous avoae reconnu que le carbure $C^{10}H^{16}$, que j'avais pris pour du dipentène, est bien le carbure spécial auquel les savants italiens avaient donné le nom de *crithmène*.

Les différences observées entre l'essence de la Méditerranée et celle de l'Océan étaient tellee que l'on pouvait presque se demander s'il s'agiesait bien de deux plantes identiques, s'il n'y avait pas là deux variétés presque fixées. Pour essayer de résoudre cette question nous avons, avec M. Longuet, semé des graines de criste marine de la Charente-Inférieure (Chatelaillon) et de criste-marine des Alpes-Maritimes (Antibes), d'une part, daas les jardins de la villa Thuret à Antibes et d'autre part, dans un jardin à Moret (Seine-et-Marne). Il a été constaté qu'à Moret la plante d'origine méditerranéenne était devenue aussi eemblable que possible à celle de l'Océan, laquelle avait conservé ses caractéres. A Antibes, chaque plante était restée semblable à ses générateurs. Mais l'évolution certaine de la plante méditerranéenne vers le type océanique par culture à Moret ne laisse aucun doute sur l'identité botanique des deux plantes.

SUR LES TERPÈNES

Réaction de Bouchardat et Lafont [150, 151].
Relations entre les pinènes et les terpinéols [152].
Nouvelle forme de fenchonoxime [149].

On sait que par l'intermédiaire des acides, Bouchardat et Lafont ont transformé certains terpénes tels que la caoutchine (dipentène), le

citrène (*d*-limonène), le camphène (inactif), les essences de térébenthine française ou américaine, tous corps de formule $C^{10}H^{16}$, en éthers d'alcools de formule $C^{10}H^{18}O$, soit $C^{10}H^{16} + H^{2}O$.

En particulier, l'action des acides acétique, benzoïque, sulfurique, sur l'essence de térébenthine française (gauche), avait permis d'obtenir, suivant les conditions, un bornéol (gauche) accompagné d'isobornéol (droit), un fenchol (droit) ou du terpinéol (gauche).

A l'époque à laquelle Bouchardat avait exécuté ses recherches, on ignorait que l'essence de térébenthine rectifiée par les procédés en cours était un mélange d'un α-pinène lévogyre (mêlé de dextrogyre) et d'un β-pinène lévogyre ou nopinène. Les travaux de M. Darmois ont même appris que ce dernier s'y trouvait en doses massives, 25-30 °/₀ et plus. On était donc en droit de se demander si les divers alcools ne provenaient pas de préférence de l'un ou l'autre de ces carbures, ou bien des deux à la fois, ou même d'un autre carbure. Il y avait là un complément sérieux à apporter aux expériences de Bouchardat, d'autant que les quelques opinions exprimées à leur égard sur l'origine du fenchol étaient fort peu solides ou contradictoires.

J'ai repris, en entier pour ainsi dire, les travaux de Bouchardat et de ses élèves, mais en partant des α et β-pinènes aussi purs que possible; l'α-pinène étant retiré d'une essence de pin d'Alep, le β-pinène étant retiré de l'essence de pin maritime par des rectifications des plus laborieuses; j'ai pu ainsi constater que chacun de ces carbures engendrait à la fois des éthers de bornéol, d'isobornéol et de fenchol par action de l'acide benzoïque à 150°, qu'il en était de même avec l'acide trichloracétique (qui agit instantanément); j'ai revérifié que le chlorhydrate liquide de α-pinène contenait du chlorure de fenchyle (conformément aux expériences de Barbier et Grignard sur une essence contenant les deux pinènes). Dans les premières réactions, on constate que le carbure non combiné contient non seulement du pinène, mais du camphène et du limonène très actif. Quand on est parti de nopinène, on n'en retrouve pas, il est remplacé par de l'α-pinène lévogyre.

Toutes ces réactions, fort compliquées à première vue, s'interprètent aisément avec les formules en cours, si l'on admet que le terme initial de fixation de l'acide XH possède la structure III.

(I) α-Pinène. (III) Terme intermédiaire. (II) β-Pinène.

Si l'on se représente les structures ci-dessus comme formées de trois branches divergentes issues des CH et CH du cycle quadrangulaire et non comme des hexagones *à pont*, comme on le dit et enseigne ordinairement, on se rend aisément compte que la formation d'un fenchol est tout aussi logique que celle d'un bornéol ; de même, celle d'un terpinéol (d'où dérive le limonène trouvé). Les réactions se rattachent alors à des transformations calquées sur celles du tétraméthyléthylène.

En s'appuyant, d'autre part, sur les transformations d'un *même pinène*, soit en une diméthylheptanonolide dextrogyre, soit en son antipode, suivant qu'on a recours à telle ou telle succession de réactions, on trouve des arguments pour ainsi dire irréfragables en faveur des configurations proposées. On démontre, en outre, que si un pinène est représenté avec sa double liaison à droite quand le chaînon $C(CH^3)^2$ est en avant des deux autres, dans le terpinéol et le limonène qui en dérivent cette double liaison est à gauche, si on figure le $CH^3.C(OH)CH^3$ au-dessus du plan de l'hexagone.

α-Pinène. — Terpinéol correspondant. — et non

Toutes ces recherches ont été facilitées par l'étude préalable d'une nouvelle forme de fenchonoxine qui a servi pour la caractérisation des fenchols en présence de bornéols, ainsi que par celle de l'acide pinonique (produit de l'oxydation permanganique de l'α-pinène).

V. — CRISTALLOGRAPHIE

Sur les racémiques actifs [134].

Bien que l'accolement des mots racémique et actif paraisse jurer, c'est cependant la dénomination de racémique actif qui convient le mieux pour les combinaisons nouvelles dont j'ai conçu et réalisé la préparation par des considérations très simples sur l'isomorphisme.

Supposons deux substances A et B, des racémiques ordinaires dédoublablss chacun en molécules énantiomorphes, soit $A = a_+ + a_-$ et $B = b_+ + b_-$. Admettons, pour simplifier, que A soit isomorphe ds B, ainsi que a_+ de b_+ st a_- de b_-.

Un cristal formé de p molécules de A et de $(1-p)$ moléculss de B sera composé de $pa_+ + pa_- + (1-p)\,b_+ + (1-p)b_-$ ou encore de $[pa_+ + (1-p)b_+] + [pa_- + (1-p)\,b_-]$. On pourra l'snvisager comme le racémique A dont uns partie $(1-p)$ des molécules a_+ et a_- aurait été remplacée par autant de molécules b_+ et b_- ; ou comme le racémique B ayant subi une modification réciproque. Mais, du moment que les composants de mêms configuration sont, par hypothése, isomorphes et syncristallisables, on conçoit qu'il ne soit pas nécessaire qu'aux molécules *plus* du premier terme de la deuxiéme exprsssion correspondent exactement autant de molécules *moins* de même composition chimique du second terme et qu'il suffise que le nombre total des molécules de chaque signe soit le même.

C'est ce qu'exprime la condition générale :

$$[pa_+ + (1-p)\,b_+] + [p'a_- + (1-p')\,b_-] \tag{1}$$

avec p et p' compris entre 0 et 1. De là, on tire :

$$(p - p')\,(a_+ + b_-) + p'A + (1-p)\,B, \text{ si } p > p' \tag{2}$$

$$(p' - p)\,(a_- + b_+) + pA + (1-p')\,B, \text{ si } p' > p. \tag{3}$$

On peut encore écrire plus simplement :

$$q\,(a_+ + b_-) + (1-q)\,(A, B) \tag{4}$$

$$q\,(a_- + b_+) + (1-q)\,(A, B) \tag{5}$$

en employant, pour désigner le mélange des racémiques qui s'ajoute aux fractions $q\,(a_+ + b_-)$ ou $q\,(a_- + b_+)$, la notation des isomorphes.

Si les molécules $a\pm$ et $b\mp$ n'ont pas les mêmes pouvoirs rotatoires moléculaires, c'est-à-dire si leurs pouvoirs rotatoires spécifiques ne sont pas en raison inverse de leurs poids moléculaires, les racémiques spéciaux ainsi conçus auront une certaine activité optique : ce seront des racémiques actifs. Si dans les formules 4 et 5 on a $(1-q) = 0$, les racémiques actifs se réduisent à :

$$a_+ + b_- \quad \text{et} \quad a_- + b_+.$$

Leur pouvoir rotatoire spécifique sera le plus fort ; il pourra être amoindri par adjonction soit de A, soit de B, soit des deux à la fois, ce qui prête à la réalisation d'une multitude de pouvoirs rotatoires variés. Le maximum sera donné par la formule :

$$[\alpha]_r = \frac{m_a\,[\alpha]_a - m_b\,[\alpha]_b}{m_a + m_b}$$

en appelant $[\alpha]_r$, $[\alpha]_a$, $[\alpha]_b$ les pouvoire rotatoires spécifiques du racémique actif, de *a* et de *b*, m_a et m_b, les poids moléculaires de *a* et de *b*.

Pour vérifier ces inductions, je me suis astreint à préparer les doubles paires d'énantiomorphes :

1° de { $Ir(C^2O^4)^3K^3$ *d* et *l*
       $Rh(C^2O^4)^3K^3$ *d* et *l*

2° de { $(C^{10}H^{14}OCl.SO^3)^2Ca$ *d* et *l*
       $(C^{10}H^{14}OBr.SO^3)Ca$ *d* et *l*

soit huit composants actifs purs.

J'ai ainsi pu réaliser avec les irido-trioxalates et les rhodo-trioxalates les racémiques [*d*-irido + *l*-rhodo] et [*l*-irido + *d*-rhodo], d'une part, et avec les chloro- et bromo-camphre-sulfonates de calcium, les racémiques actifs [*d*-chloro + *l*-bromo] et [*l*-chloro + *d*-bromo], d'autre part.

Les résultats prévus ont été exactement atteints; les racémiques actifs ont présenté le pouvoir rotatoire calculé; on a pu les mêler avec les racémiques ordinairee dont leurs constituante avaient été tirés, pour obtenir les racémiques actifs dilués de racémiques inactifs A et B.

Dans ce travail, j'ai rassemblé nos connaissances sur les associations jusque-là connues de corps d'activités diverses. La différence entre cee recherches antérieures et les miennes, c'est que les premièree e'appliquaient à l'étude de combinaisons rencontrées par hasard, tandis que le mode de raisonnement invoqué conduit à créer ces combinaisons presque à coup sûr ; échapperaient à la règle celles qui, comme le racémate sodico-ammonique, se dédoubleraient à la cristallisation.

VI. — THERMOCHIMIE

On a rencontré précédemment de nombreuses déterminations thermochimiques se rattachant aux sujets suivants :

Azotate d'argent ammoniacal; carbure d'argent et ses dérivés; oxydation du tungstène; aldéhyde formique; sulfate de méthylène; acétals; amines et amides dérivés des aldéhydes; neutralisation des aminonitriles; composés sulfurée.

Dane beaucoup de circonstances, j'ai dû utiliser dee dispositife nouveaux ou imaginer des cycles spéciaux. L'allumage employé pour brûler le tungstène m'a conduit à supprimer la spirale de fer utilisée aupara-

vant pour enflammer les matières organiques dans la bombe calorimétrique. Un fil de platine, avec fulmi-coton et camphre ou non, suffit.

En dehors de ces recherches, j'ai fait, avec Berthelot, quelques recherches purement thermochimiques.

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DES LIQUIDES TRÈS VOLATILS [48].

La combustion des liquides très volatils dans la bombe calorimétrique est incomplète, même en prenant les précautions indiquées dans le *Traité pratique de calorimétrie chimique* de Berthelot (1[re] édition, 1893).

Berthelot et moi avons repris la question et imaginé une méthode pratique, exacte, qui consiste à faire éclater une ampoule pleine de liquide par l'application d'une chaleur suffisante pour rompre l'ampoule et enflammer son contenu. Je passe sur les détails opératoires; la méthode serait applicable aux gaz liquéfiés.

Voici, à côté des anciens, quelques résultats montrant que la combustion est réellement plus parfaite par la nouvelle méthode; les chiffres trouvés sont plus élevés que les anciens.

	Chiffres anciens		Chiffres nouveaux	
	Combustion à press. const.	Chaleur de format.	Combustion à press. const.	Chaleur de format.
	Cal	Cal	Cal	Cal
Aldéhyde $C^2H^4O_{liq}$	269,5	57,1	279,15	47,45
Méthylal $C^3H^8O^2_{liq}$	433,9	125,0	462,5	96,4
Formiate d'éthyle $C^3H^6O^2_{liq}$	380,6	109,3	391,7	98,2

THERMOCHIMIE DE L'ACIDE LACTIQUE [47].

Nous nous sommes proposé, Berthelot et moi, de déterminer la chaleur de formation de l'acide lactique, un des corps les plus importants en chimie organique et en chimie physiologique dont les données thermochimiques étaient très imparfaites. Nous n'avons pu faire la détermination exacte que par des cycles se rapportant à l'acide dissous, car l'acide lactique liquide est un mélange d'acide lactique vrai et d'acide lactyllatique. Nous avons effectué trois doubles cycles différents :

1° Neutralisation de l'acide lactique étendu par l'oxyde d'argent; dissolution du lactate d'argent; combustion du lactate d'argent;

2° Neutralisation de l'acide étendu par ZnO anhydre; dissolution du lactate de zinc; combustion de ce lactate;

3° Chaleur d'hydratation du lactide en acide lactique dissous; combustion du lactide.

Nous avons déduit des expériences, avec les données connues pour Ag^2O, ZnO, CO^2 et H^2O, la chaleur de formation de l'acide lactique dissous, soit :

D'après le lactate d'argent	$163^{Cal},75$
— le lactate de zinc.	$164^{Cal},45$
— le lactide.	$164^{Cal},9$

en moyenne $164^{Cal},3$, ce qui porte celle de l'acide lactique liquide à $163^{Cal},2$ environ, d'après l'évaluation de sa chaleur de dissolution trouvée égale à $1^{Cal},1$.

VII. — ANALYSE CHIMIQUE

Dispositif pour fractionnement sous pression réduite [78].

Description d'un appareil robuste permettant de distribuer les diverses portions du fractionnement sans interrompre la distillation dans le vide.

Sur une nouvelle nacelle pour l'analyse organique [88].

Description d'une nacelle de platine très longue, à 4 cavités, permettant de ne chauffer la matière que par fractions.

Recherche du cuivre et du fer [81].

Travail donnant les détails utiles pour rechercher le cuivre et le fer en mettant à profit la solubilité des dialcoylthiosulfocarbamates de ces métaux dans les solvants organiques (p. 58).

Séparation et dosage de la pyridine et de l'ammoniaque [102].

Le problème de la séparation et du dosage de quantités de pyridine et d'ammoniaque, de quelques milligrammes à quelques décigrammes

s'étant présenté lors de l'analyse de diverses combinaisons iridiées, nous avons, M. Sohnet et moi, recherché les meilleures conditions pour le résoudre. Nous avons reconnu qu'il fallait recourir aux méthodes pondérales.

La marche suivante conduit au résultat :

1° Séparation de l'ammoniaque au moyen de bichlorure de mercure en milieu alcalin ; la pyridine reste libre. Régénération de l'ammoniaque du précipité mercuriammonié par distillation avec l'hyposulfite ; pesée de l'ammoniaque sous forme de $ClNH^4$;

2° Distillation de la pyridine restée dans le liquide séparé du précipité mercuriel ; récolte de la pyridine dans l'acide chlorhydrique ; combinaison du chlorhydrate de pyridine avec le chlorure d'or ou le chlorure de platine ; pesée du métal du chloraurate ou du chloroplatinate, formé, après séparation de l'excès des chlorures métalliques par l'éther s'il s'agit du chlorure d'or et par l'alcool éthéré, s'il s'agit du chlorure de platine.

Formiates de méthyle chlorés industriels et oxychlorure de carbone [125-126].

Ces travaux furent entrepris à l'occasion du contrôle des produits agressifs dont je fus chargé pendant la guerre.

L'analyse des formiates de méthyle chlorés a surtout été une mise au point de dosages d'aldéhyde formique, d'acide formique et d'oxyde de carbone engendrés simultanément lors de leur hydrolyse. Chacune de ces substances provient d'un groupement déterminé, en vertu des réactions :

$$Cl.CO.OCH^2Cl \rightarrow CO^2 + 2ClH + CH^2O ; \quad HCO.OCH^2Cl \rightarrow CO^2H^2 + CH^2O + ClH.$$
$$Cl.CO.OCHCl^2 \rightarrow CO^2 + 3ClH + CO ; \quad H.CO.OCHCl^2 \rightarrow 2CO + 2ClH, \text{ etc.}$$

L'instabilité de certains produits obtenus en chlorant le formiate de méthyle a pu être rapportée à la présence du dernier composé qui, comme on le voit, se détruit tout autrement que le premier, son isomère. D'après la quantité et la nature des produits formés, on pouvait donc se faire une idée de la matière analysée qui était toujours un mélange.

L'oxychlorure de carbone a été l'objet de recherches assez étendues, avec divers collaborateurs. J'ai montré que vis-à-vis des solutions d'iodure plus concentrées que 1/500 il se conduit comme s'il contenait du chlore libre alors qu'il en est exempt. Il se forme vraisemblablement de l'oxy-iodure de carbone qui se dédouble en oxyde de carbone et iode :

$$COCl^2 + 2IK = 2ClK + COI^2 \rightarrow CO + I^2.$$

L'action de l'oxychlorure sur l'eau, sur le fer, a été l'objet de quel-

ques observations intéressantes. Enfin, on m'avait posé le probléme de doser le gaz chlorhydrique en petites quantités dans l'oxychlorure de carbone; ce probléme difficile a été résolu en faisant réagir le mélange sur du cyanure de mercure sec. On sait par les expériences de MM. Berthelot et Gaudechon que l'oxychlorure de carbone ne réagit pas sur le cyanure de mercure, tandis qu'il est connu depuis longtemps que l'acide chlorhydrique en déplace de l'acide cyanhydrique; or, celui-ci peut être dosé avec précision par la méthode de Denigès. En prenant les précautions nécessaires, les résultats sont exacts.

Recherches sur le sulfure d'éthyle β-β dichloré [135].

Ces recherches entreprises avec MM. Fleury et Ville s'appliquaient au sulfure industriel, autrement dit l'ypérite française. C'est dire la minutie et les soins qu'ont exigés les manipulations.

En attaquant les ypérites françaises fabriquées avec du chlorure de soufre et de l'éthyléne, par un mélange approprié d'acide nitrique et d'anhydride chromique, nous avons vu qu'elles donnaient toujours de l'acide sulfurique, alors que le sulfure d'éthyle β-β bichloré pur n'en fournit pas trace. Ces propriétés nous ont permis de déclarer que les ypérites allemandes étaient fabriquées à partir de la monochlorhydrine du glycol.

Quand on distille les ypérites françaises, le distillat n'est pas du sulfure pur fondant à 14°15; il fond plus bas par suite de la présence de portions liquides qui bouillent à peu près au même point, qui ont aussi, à peu près, la teneur en chlore et en soufre du sulfure pur $S(CH^2.CH^2Cl)^2$; nous les avons considérées comme des isoméres, tels que $ClCH^2.CH^2.S.CHCl.CH^3$, $CH^3.CHCl.S.CHCl.CH^3$, ou plutôt, comme des composés non saturés, tels que $S(CH:CHCl)^2$, $ClCH^2.CH^2.S.CH:CHCl$, etc., qui proviendraient de la séparation d'acide chlorhydrique dans des composés polychlorés tels que :

$$Cl.CH^2.CHCl.S.CH^2.CH^2Cl, \quad CH^3.CCl^2.S.CHCl.CH^2Cl, \text{ etc.}$$

En fait, la distillation de l'ypérite brute libére toujours de l'acide chlorhydrique en quantité importante, même dans le vide.

Enfin, nous avons examiné l'ypérite, en tant que solvant cryoscopique et montré que la meilleure formule de dépression est celle de Louguinine et Dupont : $\Delta t = Kn : (n + N)$, dans laquelle n et N désignent les nombres respectifs de molécules du corps dissous et du solvant. On doit prendre $K = 38$.

Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales [147] (avec M. Léonardon).

Description d'une méthode et d'un appareillage permettant de doser directement l'arsenic dans les eaux minérales, en appliquant à celles ci les précautions indiquées par M. Cribier, pour la recherche de l'arsenic dans les médicaments.

VIII. — DIVERS

Préparation du nitrate de méthyle [9].

Travail indiquant les conditions très précises de préparation de cet éther, permettant de se le procurer rapidement, avec de bons rendements et sans danger, à partir de l'acide nitrique ordinaire à 36° et de l'alcool méthylique commercial à 98-99 p. 100.

Sur l'inflammabilité de l'acétylène mélangé de 30 °/₀ d'air environ [116].

Ensemble d'expériences montrant l'influence du mode d'inflammation (fil rougi, étincelle, détonation de fulminate), de la nature, de la grosseur du fil et de la pression sur l'inflammabilité de l'acétylène mélangé de 30 °/₀ d'air environ, que débitent certains appareils utilisés pour l'éclairage.

Sur le classement des combinaisons inorganiques [113].

Proposition faite à la Commission de nomenclature de Chimie minérale de l'Association internationale des Sociétés chimiques, en vue de classer les corps d'après le nombre des éléments, le nombre d'atomes et le poids atomique de chacun d'eux.

On trouvera d'ailleurs de nombreux autres rapports dans les comptes rendus de cette même Association.

A propos du dédoublement de la r-conicine par l'iodure de cadmium [120].

Jungfleisch a toujours pensé que les isomères optiques, droit e gauche, d'une substance donnée, n'ont pas nécessairement des pro-

priétés chimiques identiques. Il a écrit, par exemple, que l'on pouvait dédoubler la r-conicine par l'iodure de cadmium; dans cette circonstance, il a donné des expériences de LADENBURG sur ce sujet une interprétation certainement erronée.

RECHERCHES SUR LES SELS DE CUIVRE DES ACIDES AMINOSULFONIQUES [137].

Ce travail, entrepris avec M. DEMARS, avait pour but de vérifier s'il existait des sels de cuivre d'acides aminosulfoniques présentant la belle couleur bleue de certains sels de cuivre des acides aminés carboxylés, comme le glycocollate, l'alaninate de cuivre. Nous avons essayé des acides dont les groupements amine et sulfonique étaient diversement espacés et constaté que les sels à fonctions contiguës (acide sulfamique $NH^2.SO^3H$ ou acides alcoylsulfamiques) ou séparées par deux CH^2 (taurine) ne donnaient pas de renforcement de la couleur des sels de cuivre; un sel spécial, l'amino-méthane disulfonate de cuivre et de potassium $[NH^2.CH(SO^3K)SO^3]^2Cu$ seul, a présenté un renforcement bien accentué. Il y aurait donc sous ce rapport similitude avec les acides carboxylés dont les fonctions acide et amine sont aussi séparées par un atome de carbone; ceux-là seuls donnent des sels à couleur bleue renforcée.

ACTION DES AMINES SECONDAIRES SUR LES CHLORURES D'ACIDES ALCOYLSULFURIQUES [144].

Nous avions entrepris l'étude de cette réaction, M. DEMARS et moi, dans l'espoir d'obtenir des éthers d'acides dialcoylsulfamiques dont la saponification nous eût fourni les sels d'acides dialcoylsulfamiques nécessaires pour le travail précédent. En réalité, l'éther formé subit une transposition qui le transforme en un véritable anhydrosulfate d'amine tertiaire. On a :

$$(RR')NH + Cl.SO^2.OR'' \rightarrow (RR')N.SO^2.OR'' \rightarrow (RR'R'')N - SO^2 \diagdown_{O} \diagup$$

La réaction est comparable à la transformation des éthers acétiques dialcoylaminés en bétaïnes.

$$(RR')N.CH^2.CO^2.R'' \rightarrow (RR'R'')N.CH^2.CO^2 \diagdown_{O} \diagup$$

Le côté éther du dialcoylsulfaminate réagit sur le côté amine, comme lorsqu'il s'agit de molécules séparées.

Sur les préparations de benzoate de mercure solubilisé par le chlorure de sodium [122].

Dans ce travail, il a été démontré expérimentalement que la solution médicamenteuse injectable, dite de benzoate de mercure, que l'on prépare en dissolvant ce sel dans du chlorure de sodium, est rigoureusement la même que si on dissout en proportions convenables du chlorure mercurique, du chlorure de sodium et du benzoate de sodium. Il est inutile de préparer exprès du benzoate de mercure et plus économique de recourir au second procédé.

TABLE DES MATIÈRES

L. Maretheux, imprimeur, 1, rue Cassette, Paris. — 1925.